

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Lidija Čančar, apsolvant

Diplomski studij Bilinogojstvo

smjer: Ishrana bilja i tloznanstvo

TROSTUPANJSKA EKSTRAKCIJA TEŠKIH METALA U
POLJOPRIVREDNIM TLIMA

Diplomski rad

Osijek, 2013.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Lidija Čančar, apsolvent

Diplomski studij Bilinogojstvo

smjer: Ishrana bilja i tloznanstvo

TROSTUPANJSKA EKSTRAKCIJA TEŠKIH METALA U
POLJOPRIVREDNIM TLIMA

Diplomski rad

Osijek, 2013.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU

Lidija Čančar, apsolvent

Diplomski studij Bilinogojstvo

smjer: Ishrana bilja i tloznanstvo

TROSTUPANJSKA EKSTRAKCIJA TEŠKIH METALA U
POLJOPRIVREDNIM TLIMA

Diplomski rad

Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. dr. sc. Vladimir Ivezić, predsjednik
2. prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, mentor
3. doc. dr. sc. Krunoslav Karalić, član

Osijek, 2013.

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Cilj istraživanja	7
2. Pregled literature	8
3. Materijal i metode	14
3.1. Izbor uzoraka tla	14
3.2. Analize tla	14
3.2.1. pH reakcija tla	14
3.2.2. Sadržaj humusa u tlu	15
3.2.3. Koncentracija AL - pristupačnog fosfora i kalija	15
3.2.4. Hidrolitička kiselost	15
3.2.5. Određivanje sadržaja karbonata u tlu	15
3.2.6. Metoda trostupanjske ekstrakcije teških metala u tlu	16
3.3. Statistička obrada podataka	18
4. Rezultati	19
4.1. Osnovna agrokemijska svojstva analiziranih tala	19
4.1.1. pH reakcija tla	19
4.1.2. Humoznost	21
4.1.3. AL-pristupačni fosfor i kalij	21
4.1.4. Sadržaj karbonata u tlu	23
4.1.5. Hidrolitička kiselost	23
4.2. Trostupanjska ekstrakcija	24
4.2.1. Ukupne koncentracije teških metala u tlu	24
4.2.2. Prva frakcija teških metala u tlu	27
4.2.3. Druga frakcija teških metala u tlu	29
4.2.4. Treća frakcija teških metala u tlu	32
4.2.5. Četvrta frakcija teških metala u tlu	34
4.2.6. Frakcije Fe u analiziranim tlima	36
4.2.7. Frakcije Mn u analiziranim tlima	37
4.2.8. Frakcije Zn u analiziranim tlima	39
4.2.9. Frakcije Cr u analiziranim tlima	40
4.2.10. Frakcije Cu u analiziranim tlima	42

4.2.11. Frakcije Ni u analiziranim tlima	43
4.2.12. Frakcije Pb u analiziranim tlima	44
4.2.13. Frakcije Cd u analiziranim tlima	46
5. Rasprava	48
6. Zaključak	55
7. Literatura	56
8. Sažetak	60
9. Summary	61
10. Popis tablica	62
11. Popis grafikona	63

1. Uvod

Zemljina kora je stjenoviti gornji dio litosfere (debljina 6-12 km ispod oceana, a 40-60 km u kontinentalnim područjima) iz kojega nastaje mineralni dio pedosfere, tj. mineralni dio tala. Tlo kao porozni polifazni sustav (čvrsta, tekuća i plinovita faza) nastaje dugotrajnim višestoljetnim procesima geološkog, hidrološkog i biološkog trošenja stijena. Stoga je razumljivo da svojstva i kemijski sastav matične stijene utječu na kemijski sastav tala, dok kontinuirani biološki i hidrološki utjecaji rezultiraju vertikalnom stratifikacijom nastalih tala i, posljedično, različitim horizontima.

Tri najzastupljenija elementa u Zemljinoj kori, O (47%), Si (29%) i Al (8%), zajedno čine 84% litosfere, što je posljedica velikog udjela alumosilikata. Slijedi 5 metala, prvo Fe na četvrtom mjestu (4-5%) kao najzastupljeniji esencijalni teški metal u litosferi, te po 2 zemno-alkalna i alkalna metala od 5. do 8. mjesta (Ca, Na, Mg i K). Navedenih 8 elemenata čini čak 98,8% litosfere, što znači da su svi ostali elementi zastupljeni svega 1,2%. Nejednaka zastupljenost elemenata ogleda se i u distribuciji ostalih elemenata jer po koncentraciji slijedećih 9 elemenata (Ti, C, P, Mn, S, Ba, Cl, Sr i Zr) čine slijedećih 0,98% udjela u Zemljinoj kori, te ukupno 17 elemenata prosječno čini čak 99,8% Zemljine kore, a među njima su tek Fe (4-5%) i Mn (0,07%) kao esencijalni teški metali, te Ti (0,4%) i Zr (0,02%) kao neesencijalni prijelazni metali. Zbog male topivosti u tlu i neznatnog usvajanja biljkama Ti i Zr nemaju značaja u poljoprivredi i proizvodnji hrane.

Slijedećih dvadesetak elemenata u opadajućem nizu koncentracija (Cr, V, Zn, N, Ni, Cu, Co, Sn, Li, B, Pb, Cs, Be, As, U, Mo, Sb, Se, Cd, Ag, Hg) u litosferi čine kemijski vrlo heterogenu grupu elemenata s ukupnim udjelom u Zemljinoj kori svega 0,05%. Iako su koncentracije ovih elemenata u litosferi manje od 100 mg kg^{-1} (osim Cr), ne smatramo ih sve elementima u tragovima. To se prvenstveno odnosi na N kojega je u litosferi prosječno samo 0,006%, a u tlima ga ima prosječno 0,1-0,2%. Među navedenih 20-ak su elementi alkalni metali Li i Cs, te zemno-alkalni Be, ali i različiti esencijalni (Zn, Ni, Cu, Mo) i neesencijalni (Pb, Sb, Cd, Hg, U) metali, metaloidi (As, Se) i nemetali (B). (Lončarić i Kadar, 2013.).

Bakar (Cu) je u tlu podrijetlom iz primarnih minerala gdje se nalazi u jednovalentnom obliku, a nakon njihovog raspadanja oksidira se do Cu^{2+} i u tom obliku ga biljke usvajaju. Proces usvajanja je aktivan i smatra se da postoji specifičan prenositelj. Kod usvajanja bakru konkurenciju čine Mn, Fe i Zn, a također je zapaženo da dobra opskrbljenost biljaka dušikom i fosforom često izaziva nedostatak bakra. U tlu bakar gradi stabilne kompleksne spojeve s organskim kiselinama, polurazloženim ili humificiranim organskim tvarima i kao takav je biljkama slabo pristupačan. Zbog toga se manjak bakra javlja na humoznim tlima. Sadržaj bakra u tlu prosječno je 5 – 50 mg kg^{-1} (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

U tlu željezo (Fe) potječe iz primarnih i sekundarnih minerala. Njihovim raspadanjem oslobađa se željezo koje u kiselim tlima brzo gradi sekundarne minerale. Biljke usvajaju željezo u obliku Fe^{2+} , Fe^{3+} i u obliku kelata. Kompeticiju kod usvajanja željeza pokazuju bakar, kobalt, nikal, cink, krom i mangan, a kod viših pH vrijednosti smetaju Ca^{2+} i fosfati. Važno je napomenuti da nitratna ishrana smanjuje, a amonijska povećava usvajanje željeza. Pokretljivost je u biljkama osrednja do loša jer je 80 – 90 % željeza čvrsto vezano. Željezo je potrebno za sintezu klorofila, redukciju nitrita i sulfata, asimilaciju N_2 , transport elektrona. Koncentracija željeza u biljkama je najčešće unutar granice 50 – 1000 mg kg^{-1} (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Cink (Zn) u tlu podrijetlom je iz primarnih i sekundarnih minerala. Kisele stijene sadrže manje cinka (granit, gnajs), a alkalne znatno više (bazalt). Biljke ga usvajaju kao Zn^{2+} , ZnCl^+ , Zn – kelate i za razliku od Fe, Mn, Cu i Mo u biljkama je uvijek Zn^{2+} . Cink se usvaja aktivno i kod njegovog usvajanja antagonistički djeluju veće količine kalcija i magnezija. Pristupačnost cinka je veća u kiselim tlima i u tim okolnostima postoji opasnost od njegovog ispiranja. Nedostatak cinka javlja se najčešće na teškim glinovitim tlima. Cink se čvrsto sorbira na izmjenjivački kompleks tla te mu je koncentracija u vodenoj fazi izuzetno niska. Prosječan sadržaj cinka u tlu je 5-20 mg kg^{-1} (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Kadmij (Cd) je teški metal vrlo sličan Zn. Pristupačnost u tlu zavisi najviše od pH reakcije tla, te sadržaju ostalih kationa. Iz tla se brzo usvaja u biljku, a u biljci vrlo brzo nastavlja transport putem ksilema. Ca i Zn smanjuju usvajanje Cd koje u velikoj mjeri ovisi i o njegovoj koncentraciji u tlu. Cd može zamijeniti (imitirati) ponašanje i nekih

drugih esencijalnih elemenata u usvajanju i metabolizmu. Glavni uzrok toksičnosti Cd predstavlja veliki afinitet Cd za tiolne grupe (SH) u enzimima i drugim proteinima. Višak Cd također može poremetiti metabolizam Fe i izazvati klorozu. U hranidbi životinja i prehrani ljudi Cd je kumulativni otrov. Remeti metabolizam Ca i P, te uzrokuje bolest kostiju, dišnih organa i nervnog sustava.

Biljke usvajaju molibden (Mo) u obliku MoO_4^{2-} . On u biljkama egzistira kao anion pa mu pristupačnost raste porastom lužnatosti. Molibden je nezamjenjiv kod mikroorganizama koji vrše fiksaciju atmosferskog N_2 . Fiziološka uloga mu je sudjelovanje u oksidaciji sulfita do sulfata, redukciji nitrata te se kod nedovoljne opskrbe molibdenom smanjuje aktivnost nitratne reduktaze i dolazi do narušavanja kloroplastne strukture. Sadržaj molibdena u tlima je izuzetno nizak $0.6 - 3 \text{ mg kg}^{-1}$. Kisela tla s dosta slobodnog željeza i aluminija sadrže malo molibdena (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Mangan (Mn) je sastavni dio mnogih enzima, a nezamjenjiva mu je uloga u transportu elektrona u svijetloj fazi fotosinteze. Vrlo značajnu ulogu ima u oksidoredukcijskim procesima. Aktivator je elektrona u fotolizi vode. Značajan je za ekonomičnije iskorištavanje drugih hraniva u tlu. U tlu najvećim dijelom potječe iz MnO_2 , sadrže ga različiti oksidi stupnja oksidacije od +2 do +7. Reducirani Mn biljke lako usvajaju te se označava kao aktivan oblik, dok su više oksidirani oblici inaktivni. Oranični sloj ga sadrži više o odnosu na podoranične slojeve, isto tako više ga je na težim i karbonatnim, a manje na lakim i pjeskovitim tlima. U vlažnijim uvjetima, porastom redukcije, pristupačnost se poboljšava. Ukupan sadržaj Mn u tlima je $200-3000 \text{ mg kg}^{-1}$ od čega je biljkama raspoloživo 0.1-1.0% (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Nikal (Ni) je esencijalni element prisutan u pojedinim enzimima. Prosječna koncentracija nikla u tlima iznosi 40 mg kg^{-1} , s velikim odstupanjima među tipovima tala, što najviše ovisi o karakteristikama matične podloge. Stabilni oblik nikla u tlu je Ni^{2+} . Značajan je za usvajanje Fe, neophodan za aktivnost enzima ureaze, a ima utjecaj i na klijanje sjemena. Nikal brzo gradi kelate i može zamijeniti ostale fiziološki veoma važne teške metale. Visoka koncentracija Ni u otopini tla reducira primanje velikog broja hraniva. Ako u tlu ima dosta kalcija veće količine mobilnog nikla nisu direktno toksične za biljke. Prosječan sadržaj nikla u biljkama iznosi od 0,1 do 5 mg/kg suhe tvari. Tolerantan sadržaj se kreće između $5-20 \text{ mg/kg}$ suhe tvari, dok je sadržaj iznad te vrijednosti kritičan

za razvoj biljke. Nikal, za razliku od olova i kadmija, ima dobru pokretljivost, kako u ksilemu tako i u floemu i u značajnoj količini se nakuplja u plodovima i sjemenu. Nikal nepovoljno utiče ne samo na pokretljivost, odnosno translokaciju željeza, već i na samo usvajanje.

Krom (Cr) je toksičan metal, a toksičnost ovisi o njegovoj valentnosti. Spojevi šesterovalentnog Cr klasificirani su kao vrlo otrovni zbog visokog oksidacijskog potencijala i sposobnosti prodiranja u ljudsko tijelo, te su mnogi kancerogeni. U atmosferu, tlo i vodu dospijeva prvenstveno iz industrijske proizvodnje. Trovalentni Cr je nutritivni element, te se nalazi u mnogim namirnicama (poriluk, melasa, pivski kvasac, orasi...). Krom je značajan u organizmu čovjeka jer sudjeluje u razgradnji šećera tako što utječe na djelovanje inzulina. Tla većinom sadrže ispod 100 mg kg^{-1} kroma, gdje se javlja u različitim oksidacijskim stanjima (od +2 do +6) i kao metal (valencija 0).

Kobalt (Co) je teški metal koji pripada skupini benefcijalnih elemenata za biljke. Neophodan je element za simbiotske nitrofikirajuće mikroorganizme, tj. za fiksaciju atmosferskog dušika kod leguminoza. Konstituent je vitamina B12 te se u tom obliku unosi i u organizam. Toksične količine za ljudski organizam nisu poznate. Koncentracija u tlu je vrlo niska, od $0.02\text{--}0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Olovo (Pb) je teški metal i glavni kemijski polutant okoliša, porijeklo mu je prvenstveno od prometnih sredstava jer je ne tako davno bio sastavni dio goriva. Veći dio olova oslobođenog ispušnim plinovima pada do 100 m od prometnice, pa tako biljke uz prometnicu mogu sadržavati do 150 mg kg^{-1} Pb. U gornjim horizontima tla, gdje ga se najviše deponira vrijednosti mogu doseći i do 3000 mg kg^{-1} (Vukadinović i Lončarić, 1998.). Olovo porijeklom iz industrijskih postrojenja nalazi se u mineralnim oblicima (PbS, PbO, PbSO₄ i dr). Olovo koje potiče iz ispušnih plinova automobila javlja se u obliku haloidnih soli (PbBr, PbBrCl, Pb(OH)Br, (PbO)₂PbBr). Biljke olovo u neorganskom obliku slabo usvajaju i premještaju u nadzemne organe, osim na kiselim tlama.

Prisutnost teških metala u tlu posljedica je prirodnih i antropogenih procesa. Prirodni su pedogenetski procesi kojima tlo nasljeđuje teške metale iz matičnog supstrata, a antropogeni procesi uključuju urbanizaciju, industrijalizaciju, promet, ali i poljoprivrednu proizvodnju. U udaljenim područjima bez antropogenog utjecaja teški metali u tlima su

gotovo potpuno porijeklom iz matičnog supstrata, dok su u urbanim i poljoprivrednim područjima koncentracije teških metala u tlima veće od koncentracija u matičnim supstratima zbog kontinuiranog unosa u ekosustav. Iako je u zemljinoj kori prosječni udio magmatskih i sedimentnih stijena 95:5 %, u površinskim slojevima su češće sedimentne stijene. Tla nastala na pješčenjacima i kiselim magmatskim stijenama (npr. granit) u pravilu sadrže manje esencijalnih elemenata, pa i teških metala Cu, Zn i Co, nego tla na alkalnim magmatskim stijenama i sedimentnim škriljcima (sadrže veće koncentracije Cu, Zn, Mn, Pb, a mogu sadržavati i iznad 200 mg kg^{-1} Cd). Prirodni geološki procesi mogu na različitim matičnim stijenama rezultirati višestrukim koncentracijama teških metala u usporedbi s prosječnim koncentracijama u tlima što može imati različite učinke na biljni i životinjski svijet. Prirodni izvori teških metala u tlu su, pored matičnih stijena, i vulkanske erupcije, morski aerosoli i šumski požari (Lončarić i Kadar, 2013.).

Sama poljoprivredna proizvodnja doprinosi akumulaciji teških metala u površinskim slojevima poljoprivrednih tala primjenom različitih agrotehničkih mjera:

1. gnojidba mineralnim gnojivima (prirodni minerali, pojedinačna i složena gnojiva),
2. gnojidba organskim gnojivima (stajska gnojiva, komposti, organski ostaci),
3. kondicioniranje tala (kalcizacija, zakiseljavanje, poboljšivači teksture),
4. aplikacija pesticida,
5. navodnjavanje i fertigacija.

Antropogeni unos teških metala u tlo obuhvaća široku lepezu aktivnosti čovjeka:

1. proizvodnja energije i goriva (emisija iz električnih centrala)
 2. rudarstvo, metalurgija i industrija (eksploatacija i obrada ruda, elektronika, boje)
 3. transportni sustavi (sagorjevanje goriva, trošenje motora, kočnica i guma, korozija)
 4. urbano-industrijski kompleksi (obrada otpada i kanalizacijskog mulja)
 5. vojne aktivnosti (ratovi, poligoni)
 6. recikliranje (topljenje i obrada sekundarnih otpadnih sirovina)
 7. poljoprivreda (mineralna i organska gnojiva, poboljšivači, pesticidi, navodnjavanje)
- (Lončarić i sur., 2012.)

Upotreba različitih supstanci koje sadrže metale značajno je porasla s ciljem postizanja stabilnih prinosa, a aplikacija mikroelemenata kao što su Cu, Zn, Fe, Mn, i B postala je uobičajen agrotehnički zahvat. Navedeni se elementi redovito dodaju uobičajenim formulacijama složenih gnojiva radi gnojidbe usjeva na pjeskovitim,

karbonatnim i tresetnim tlima s nedostatkom mikroelemenata. Značajan dio pesticida, fungicida i herbicida također sadržavaju Cu, Zn, Fe, Mn, pa i As, a pojedini teški metali kao Cd i Pb unose se u tlo kao nečistoće prisutne u gnojivima. Najveći značaj među mineralnim gnojivima u pogledu teških metala kao nečistoća imaju fosfatna gnojiva, tj. sirovi fosfati kao pojedinačna gnojiva ili kao sirovina za proizvodnju pojedinačnih i složenih gnojiva. Pri tome opravdano često najveću pozornost pridajemo koncentraciji Cd u fosfatnim mineralima, iako i udio drugih teških metala može biti vrlo značajan.

Osim poljoprivrede, vrlo su značajni i ostali antropogeni utjecaji:

1. proizvodnja energije i goriva (emisija iz električnih centrala)
2. rudarstvo i metalurgija (eksploatacija, obrada i prijevoz ruda)
3. transportni sustavi (sagorjevanje goriva, trošenje motora, kočnica i guma, korozija)
4. urbano-industrijski kompleksi (obrada otpada i kanalizacijskog mulja)
5. vojne aktivnosti (ratovi, poligoni, pokusi)
6. industrija (elektronska, boje)
7. recikliranje (topljenje i obrada sekundarnih otpadnih sirovina).

Transfer teških metala u sustavu tlo-biljka-voda osnova je ulaska teških metala u prehrambeni lanac. Agrotehničke mjere i proizvodne postupke svakako treba usmjeriti u pravcu smanjivanja bioraspoloživosti toksičnih teških metala, prije svih Cd i Pb. Najučinkovitija je mjera kalcizacija kiselih tala koja smanjuje raspoloživost Cd, Pb, Cr, Hg, ali isto tako i esencijalnih Fe, Zn i Mn. Također, potrebno je i mineralnu i organsku gnojivu prilagoditi usjevima i tlima kako bi se izbjeglo nepotrebno antropogeno zakiseljavanje tala. Međutim, sama kalcizacija nije dovoljna mjera, neophodno je obogatiti tlo organskom tvari i očuvati ili podići plodnost tla do optimalnih razina opskrbljenosti svih biogenih elemenata koji antagonizmom mogu smanjiti usvajanje toksičnih teških metala (npr. P i Zn u odnosu na Cd), a istovremeno spriječiti deficit esencijalnih teških metala (*Lončarić i Kadar, 2013.*).

1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog istraživanja je utvrditi utjecaj svojstava tla na:

1. koncentraciju ukupnih teških metala u tlu
2. utjecaj kemijskih svojstava tla na koncentracije različitih frakcija
3. usporedba frakcija teških metala u različitim tlima
4. pogodnost trostupanjske ekstrakcije za poljoprivredna tla

Osnovne su hipoteze ovoga rada:

1. Teški se metali međusobno razlikuju po udjelu različitih frakcija u ukupnoj količini teških metala u tlu
2. Kemijska svojstva tla utječu na udjele različitih frakcija teških metala u tlu.

2. Pregled literature

Posljednjih godina glavna tema mnogih istraživanja u cijelom svijetu bila je pristupačnost i mobilnost teških metala u tlu, kao indikator potencijalnog rizika toksičnosti i negativnih posljedica na kvalitetu tla i vode, te potreba za ocjenom utjecaja na okoliš budući da broj kontaminiranih područja raste.

Tijekom proteklih desetljeća godišnja je emisija teških metala na svjetskoj razini dosegla 1.350.000 t Zn, 939.000 t Cu, 783.000 t Pb i 22.000 t Cd (Padmavathiamma i Li, 2007.), a u Hrvatskoj 52.579 t Zn, 13.652 t Cu, 2.555 t Pb i 765,4 t Cd. Na svjetskoj je razini odnos emisija ova 4 elementa 61:43:36:1, dok je u Republici Hrvatskoj odnos emisije Zn i Cd vrlo sličan (69:1), ali je znatno niži udio Cu (18:1) i Pb (3:1) u odnosu na Cd (*Državni zavod za statistiku RH, 2010.*).

Jedan od najčešćih i najraširenijih načina za utvrđivanje mobilnosti teških metala u tlu je upotreba pojedinačnih ekstrakcijskih metoda (ekstrakcijskog sredstva) koje služe kao model za simulaciju korijena u tlu. Nekoliko studija pokazalo je prikladnost takvih ekstrakcijskih metoda kao modela po kojem biljka usvaja pojedine teške metale iz tla (*Menzies et al., 2007.*). Pojedinačne ekstrakcijske otopine imaju različite načine djelovanja i različit utjecaj na izdvajanje teškog metala iz tla, ovisno o tome u kojoj frakciji se neki metal nalazi u tlu.

Basta et al. (2005.) upozoravaju da za procjenu raspoloživosti teških metala nije dovoljno koristiti samo jednu ekstrakcijsku metodu budući da metoda utvrđuje samo mobilnost određenog teškog metala, a fiziologija biljke i biokemijska svojstva rizosfere mogu bitno narušiti relaciju između ekstrahirane i koncentracije tog istog teškog metala u biljci.

Guo et al. (2006.) zaključili su da se EDTA može smatrati pogodnom ekstrakcijskom metodom za utvrđivanje biljaka „akumulatora“, tj. biljaka koje usvajaju velike količine teških metala.

Koncentracija mikroelemenata u tlu povezana je s biološkim i kemijskim ciklusima i pod utjecajem je aktivnosti kao što su poljoprivredna praksa i industrijske aktivnosti. Intenziviranje poljoprivredne proizvodnje naglašava ulogu mikronutrijenata. Povećanje gnojidbe može izazvati neke negativne posljedice zbog promjena raspoloživosti mikronutrijenata. Na raspoloživost najviše utječe pH tla. Na primjer, bor i molibden postaju toksični u visoko alkalnim tlima, a željezo i mangan u kiselim tlima (*Lončarić i sur., 2008.*).

Koncentracija teških metala u ekosustavima kontinuirano se povećava uslijed industrije i cestovnog prometa (Zn, Cu, Pb, Hg, Cd i Ni), termoelektrana (As) i poljoprivrede (Cd, As i Ni). Prirodnim fosfatima unose se U, V, As, Cr i Cd (najviše fosfatima iz Afrike), a organskim gnojivima Cd, Zn, Cu (svinjski gnoj), te Pb i Co. Teški metali unose se i karbokalkom, ali kalcizacija značajno smanjuje raspoloživost teških metala (do 50%), osim Mo (*Lončarić i Kadar, 2013.*).

Kádár i sur. (2010.) postavili su dugoročni eksperiment s različitim mikroelementima na karbonatni černoze s oko 5% CaCO₃ i 3% humusa. Plodored je bio kukuruz, mrkva, krumpir, grašak, cikla, špinat, pšenica, suncokret, vrtna loboda i ječam, a primijenjen je molibden u količinama 0, 90, 270 i 810 kg ha⁻¹. Utvrđeno je da molibden nije rezultirao gubitkom prinosa ili fitotoksičnim učinkom na usjeve. Onečišćenje molibdenom nije dovelo do neplodnosti tla. Dokazana je značajna tendencija vertikalne migracije u profilu tla, jer je Mo nakon 10 godina dostigao dubinu do 130-160 cm sloja tla. S druge strane, hrana koja sadrži molibden u visokim koncentracijama može narušiti spermatogenezu u uzgoju životinja i predstavljati rizik za potrošače prehrambenih proizvoda životinjskog podrijetla.

Lončarić i sur. (2012.) analizom 143 uzorka tla istočne Hrvatske utvrdili su da su poljoprivredna tla čista, nekontaminirana, s ukupnim koncentracijama Cd i Pb značajno ispod maksimalno dopuštenih količina. Nešto veće koncentracije utvrđene su u urbanim vrtovima, previsoka koncentracija samo u jednom vrtu, i to esencijalnog teškog metala Zn, ali ne i Pb ili Cd. U urbanim su vrtovima vjerojatno međusobno povezane povećane koncentracije Pb i Cd, kao i viši udjeli EDTA-raspoložive frakcije u ukupnom sadržaju Cd i Zn urbanih vrtova u usporedbi s oraničnim tlima. Najviše razine Pb, Cd i Zn, iako

značajno ispod maksimalno dopuštenih količina utvrđene su u močvarno glejnom tlu, a najniže u pseudogleju.

Romić i Romić (2008.) analizirali su sadržaj olova, kadmija, cinka i bakra ekstrakcijom u zlatotopki iz 280 uzoraka površinskog sloja tla na poljoprivrednom zemljištu različite namjene i intenziteta korištenja u Zagrebačkoj županiji. Izrazitije od svih istraživanih metala povećani sadržaj olova prati tok rijeke Save, te je najviši prosječni sadržaj utvrđen u fluvisolima u riječnoj dolini Save od $43,33 \text{ mg kg}^{-1}$, a anomalne vrijednosti pojavljuju se na nekoliko lokacija. Najviši prosječni sadržaj kadmija od $0,93 \text{ mg kg}^{-1}$ i cinka $87,08 \text{ mg kg}^{-1}$ utvrđen je u najmlađoj riječnoj dolini uz Savu koja se svrstava u razred tala povećane onečišćenosti. Viši sadržaji bakra utvrđeni su na brežuljkastom području Medvednice ($31,87 \text{ mg kg}^{-1}$) i obronačnog pleistocena ($18,99 \text{ mg kg}^{-1}$), što je vjerojatno povezano uz način korištenja površina (vinogradi, vrtovi u okućnicama).

Lončarić i sur. (2012.) iz podataka sa 7 različitih istraživanja provedenih u kontinentalnom dijelu Republike Hrvatske s ukupno 617 uzoraka tla, pri čemu se dva istraživanja odnose na šira urbana područja Zagreba (Romić i Romić, 2003.) i Osijeka (Lončarić, 2011.), a ostala istraživanja na oranična (i samo manjim dijelom šumska tla) Osječko-baranjske županije ili šire na kontinentalnom području Republike Hrvatske, utvrđuju da su prosječne ukupne koncentracije teških metala u analiziranim tlima u opadajućem nizu: Fe (prosječno $27\text{-}32 \text{ g kg}^{-1}$) > Mn ($550\text{-}660 \text{ mg kg}^{-1}$) > Zn ($75\text{-}90$) > Cr ($40\text{-}50$) > Ni ($30\text{-}50$) > Cu ($20\text{-}35$) > Pb ($15\text{-}25$) > Co ($10\text{-}16$) > Cd ($0,2\text{-}0,5$).

Ivezić i sur. (2011.) određivali su koncentracije Fe, Mn, Ni, Co, Mo, Pb i Cd u različitim zemljištima u Podunavlju. Zaključili su da elementi u tragovima u ovom području pretežno nisu podrijetlom iz poljoprivredne djelatnosti. Međutim, ekstrakcijom elemenata u tragovima, razlika u koncentracijama između dva tipa korištenja zemljišta (šumarstvo i poljoprivreda), ukazuju na višu razinu u poljoprivrednom tlu, što govori da poljoprivredna proizvodnja rezultira većim koncentracijama elemenata u tragovima u otopini tla, nego što sadrže šumska tla.

Lončarić i sur. (2008.) analizirali su 40 uzoraka, uzetih na dubini 0-30 cm na obradivim tlima i vinogradu u kontinentalnom dijelu Hrvatske. Teški metali

mikronutrijenti (Fe, Mn, Zn, Cu i Ni) i Cd su ekstrahirani zlatotopkom, etilendiamintetraoctenom kiselinom (EDTA) i 0,1 M klorovodičnom kiselinom. Rezultati su pokazali da je koncentracija istraživanih raspoloživih mikronutrijenata u tlu najviša za Fe i najniža za Ni. Značajan utjecaj na raspoložive frakcije ima pH tla, tako je analizom ovih metala dokazana znatno niža koncentracija Fe i Mn na karbonatnim tlima.

Onečišćenje tla teškim metalima obično se mjeri i regulira na temelju ukupnog sadržaja metala, bez obzira na topljivost. Tla sadrže značajne količine koloidno-organskih i mineralnih tvari koje mogu imobilizirati te metale u većoj mjeri nego u tlima siromašnim organom-mineralnim kompleksima. Dakle, silikati, fosfati, karbonati, oksidi i organske tvari mogu pridonijeti zadržavanju metala. Adsorpcija metala u tragovima na svim tim materijalima prikazuje efekt starenja koji obično uzrokuje topljivost i ekstrakcija opada s vremenom. Autor je zaključio da kratkoročni sorpcijski eksperimenti precjenjuju konačnu topljivost metala u tlu (*McBride i sur, 1997.*).

Pristupačnost teških metala biljkama, te njihova migracija u dublje slojeve tla, u najvećoj mjeri ovise o frakcijama u kojima se nalaze u tlu: izmjenjiva, karbonatna, Fe i Mn oksidna, organska i rezidualna frakcija (*Čoga, 2000.*). Različitim istraživanjima utvrđena je linearna ovisnost između frakcije kadmija otopljene u tlu i kadmija koji je akumuliran u tkivima biljaka. Stupanj ispiranja kadmija i cinka u podzemne vode, tj. mobilnost u tlu, ovise o sorpciji na Mn i Fe okside (*Čoga, 2000.*), karbonate i organske tvari (huminske i fulvo kiseline).

Mobilnost metala u okolišu značajno ovisi o kemijskom obliku i vezama, te stoga utvrđivanje ukupnih koncentracija metala u tlu ne daje dovoljno informacija u njegovoj mobilnosti. Vrlo je često bioraspoloživost, pa i toksičnost elementa, preciznije određena koncentracijom pojedinog oblika u kojem se metal nalazi (*Merian, 1991.*). Topivost i pristupačnost teških metala u tlu najznačajnije ovisi o pH reakciji tla i oksidoredukcijskom potencijalu u tlu.

U saturiranim tlima izloženim nedostatku kisika oksidoredukcijski procesi utječu na koprecipitaciju sulfida, tvorbu kompleksnih spojeva s organskim tvarima, te adsorpciju metala na hidrokside željeza i mangna (*Čoga, 2000.*). Određivanje kemijskih oblika teških

metala u tlu vrlo je značajno za utvrđivanje bioraspoloživosti, pokretljivosti i reaktivnosti u tlu (*Stumm i Morgan, 1981.*).

Metalni kationi u tlu mogu biti prisutni u različitim oblicima, kao jednostavni ili složeni ioni, kao lako izmjenjivi ioni, organski vezani, okludiranjem ili taloženjem vezani na okside (mangana i željeza), karbonate, fosfate, sekundarne minerale ili kao ioni u kristalnoj rešetki primarnih minerala, tj. u obliku rezidualne frakcije (*Sposito i sur., 1982., Kim i Ferguson, 1991., Žemberyova i sur., 2006., Hickey i Kittrick, 1984., Lake i sur., 1984., Abdel-Sabour i sur., 1988.*).

Modificirana verzija trostupanjske procedure (*Ure i sur., 1993., Sahuquillo i sur., 1999.*), predložena je i validirana od strane BCR (Community Bureau of Reference) s ciljem da postane standardna metoda za frakcionaciju metala u tragovima (*Pueyo i sur., 2008.*).

BCR modificiranu verziju trostupanjske ekstrakcije frakcija teških metala istraživači su koristili za analizu kontaminiranih tala (*Pueyo i sur., 2008.*), sedimenata (*Horvath i sur., 2013.*) ili različitih poljoprivrednih tala (*Žemberyova i sur., 2006.*).

Pueyo i sur. (2008.) analizirali su frakcije teških metala u tlu kontaminiranom slučajnim izlivanjem iz dnevnog kopa u jugozapadnoj Španjolskoj. Tla su uglavnom kontaminirana muljem i kiselom otpadnom vodom. Komparirane sudistribucije i nekih glavnih (Ca, Fe, Mn) i elemenata u tragovima (As, Cd, Cu, Pb i Zn) u uzorcima mulja i tala uzorkovanih u različito vrijeme nakon kontaminacije (nakon 1-3 i nakon 21 mjeseca). Sekvencijska ekstrakcija bila je vrlo korisna za identificiranje različitih izvora kontaminacije i za dopunske informacije o topivosti sekundarnih mineral nastalih oksidacijom. Dakle, autori su zaključili da je BCR procedura korisna za predviđanje kratkotrajne i dugotrajne mobilnosti elemenata u tragovima, čak i u složenim scenarijima u okolišu (*Pueyo i sur., 2008.*).

Horvath i sur. (2013.) analizirali su sedimente BCR trostupanjskom metodom i rezultate usporedili s metodom mikrovalne digestije pomoću HNO_3 i H_2O_2 . Autori su utvrdili da je suma koncentracija Zn, Pb, Ni i Cu u ekstraktima BCR procedure u većini

slučajeva bila veća nego pseudototalna koncentracija, te zaključili da trostupanjska ekstrakcija može biti učinkovitija nego jednokratna $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ digestija.

Referentne materijale tri različita tipa tla u Slovačkoj (luvisol, rendzina i eutrični kambisol) trostupanjskom BCR su metodom analizirali *Žemberyova i sur. (2006.)*. Ekstrahirali su četiri frakcije: 1.) izmjenjivu (prva frakcija), 2. reducirajuću - Fe i Mn oksidi (druga frakcija), 3. oksidirajuću – organska tvar i sulfidi (treća frakcija), te 4. rezidualnu frakciju – zlatotopkom ekstrahirana frakcija iz ostatka tla (četvrta frakcija). Suma sve 4 frakcije bila je usporediva s koncentracijama Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn koje su izmjerene u nakon ekstrakcije zlatotopkom iz originalnih uzoraka tla.

3. Materijal i metode

3.1. Izbor uzoraka tla

Prosječni uzorci tala uzimani su s različitih ratarskih površina istočnog dijela Hrvatske. Svaki uzorak je težine 0,5-1 kg i sastoji se od dobro izmješanih pojedinačnih uzoraka ravnomjerno uzetih s proizvodne površine. Dubina uzimanja uzoraka bila je do dubine oraničnog sloja (0-30 cm). Prikupljeni uzorci su označeni, dopremljeni u laboratorij, očišćeni od primjesa, osušeni, usitnjeni mlinom za zemlju, prosijani, te analizirani. (*Vukadinović i Bertić, 1989.*).

Analizirani su uzorci tala s različitih proizvodnih ili pokusnih površina, te s svi uzorci podijeljeni u 4 grupe:

1. gradski vrtovi (9 uzoraka) su uzorci iz urbanih vrtova na području grada Osijeka
2. oranice vrtovi (6 uzoraka) su uzorci iz vrtova u selima, gdje su nekadašnje oranično tlo koristi kao vrt
3. kalcizirano tlo (6 uzoraka) su uzorci s površina 5 godina nakon kalcizacije. Kalcizacija je provedena na kiselom oraničnom tlu, a uključuje tri različita tretmana (kontrola bez kalcizacije, 5 t/haCaO i 20 t/ha CaO).
4. kontaminirano tlo (1 uzorak) je ostatak kiselog oraničnog tla nakon dvogodišnjeg uzgoja pšenice u posudama u tlu tretiranom različitim koncentracijama CdCl_2 .

3.2. Analize tla

3.2.1. pH reakcija

Reakcija tla izražena kao pH vrijednost, pokazatelj je niza agrokemijskih svojstava tla važnih za ishranu bilja. pH tla, pa otuda i njegov redoks potencijal, određen je kako mineralnim, tako i organskim dijelom tla. Jedinica pH vrijednosti predstavlja negativan dekadski logaritam koncentracije H^+ iona, odnosno njegov aktivitet (*Vukadinović i Lončarić, 1998.*).

pH vrijednost uzoraka određivana je pH-metrom, u 1:5 (v/v) suspenziji tla s destiliranom vodom za utvrđivanje aktualne kiselosti, a s 1M KCl za utvrđivanje supstitucijske kiselosti (ISO, 1994.).

3.2.2. Određivanje humusa

Organska tvar u tlu podrijetlom je od ostataka živih organizama koji su više ili manje razloženi i zatim najvećim dijelom iznova grade organske spojeve tla, ali bitno različite u odnosu na živu tvar. Količina organske tvari u tlu i njena kakvoća utječe, ne samo na mogućnost rasta biljaka, već i na čitav proces nastanka tla koji je usko povezan uz njenu prisutnost. Količina organske tvari u tlu je mala u usporedbi prema ostalim dijelovima tla, no ipak je od suštinskog značenja (Vukadinović i Lončarić, 1998.).

Sadržaj humusa u tlu određen je bikromatnom metodom koja predstavlja mokro spaljivanje organske tvari tla kalijevim bikromatom. Koncentracija humusa u uzorcima nakon spaljivanja organske tvari određena je spektrofotometrijski (ISO, 1998.).

3.2.3. Koncentracija AL- pristupačnog fosfora i kalija

Lakopristupačni fosfor i kalij u tlu određeni su AL metodom, ekstrakcijom tla s amonij laktatom (Egner i sur., 1960.). Koncentracije biljkama pristupačnog kalija utvrđene su direktno iz ekstrakta tla emisijskom tehnikom na AAS-u. Fosfor određen prema AL metodi odnosi se na frakciju topivu u vodi, te u slabim kiselinama koja je najznačajnija za ishranu bilja. Određen je plavom metodom, a koncentracija je izmjerena pomoću spektrofotometra. Dobiveni rezultati izražavaju se u mg P_2O_5 i K_2O 100 g⁻¹ tla.

3.2.4. Hidrolitička kiselost

Hidrolitička kiselost tla (Hy) određena je ekstrakcijom tla s natrijevim acetatom pri čemu dolazi do zamjene H^+ i Al^{3+} iona s adsorpcijskog kompleksa tla alkalnim ionom Na iz acetata. Nastaje octena kiselina čija se količina utvrđuje titracijom. Hidrolitička kiselost izražava se u cmol(+) kg⁻¹ tla (Vukadinović i Bertić, 1989.).

3.2.5. Određivanje karbonata u tlu

Sadržaj karbonata u tlu određen je volumetrijskom metodom (ISO, 1995.a). Mjerenje se vrši tako da se mjeri oslobođeni CO_2 koji se razvija iz tla djelovanjem HCl

(klorovodične kiseline). Za mjerenje volumena izdvojenog CO₂ (u %) koristi se Scheiblerov kalcimetar.

3.2.6. Metoda trostupanjske ekstrakcije teških metala

Za utvrđivanje koncentracije teških metala mogu se koristiti jednostavne (jednostruke) i višestupanjske sekvencijske metode ekstrakcije.

Raspoložive koncentracije teških metala u tlima značajno su niže od ukupnih koncentracija, ali to ovisi prvenstveno o svojstvima tlima i o pojedinom teškom metalu. Utvrđivanje bioraspoloživosti teškog metala u tlu za pojedinu biljnu vrstu značajno ovisi o izboru ekstrakcijske otopine, tj. analitičke metode koja treba simulirati raspoloživost frakcija pojedinog elementa biljci, a za utvrđivanje izmjenjive frakcije elemenata u tlu razvijene su metode jednostruke ekstrakcije (EDTA, DTPA, NH₄NO₃, CaCl₂, HCl, NH₄-OAc+EDTA i druge). EDTA ekstrakcija (*Trierweiler i Lindsay, 1969.*) je pouzdaniji i dosljedniji test za predviđanje nakupljanja teških metala u biljkama u odnosu na DTPA, NH₄NO₃ i CaCl₂ ekstrakcije. Općenito, veći postoci teških metala ekstrahirani su s EDTA u usporedbi s DTPA, a oko 63% od ukupnog Cd u kontaminiranom tlu ekstrahirano je EDTA otopinom. Usporedbom različitih ekstrakcijskih metoda autori su utvrdili da prosječno najviše teških metala ekstrahira otopina NH₄-OAc+EDTA, zatim HCl, EDTA, a najmanje DTPA. Međutim, pogodnost ekstraktanta da iz tla izluči teški metal bioraspoloživ za biljke ovisi o samom ekstraktantu, teškom metalu od interesa, biljnoj vrsti i tipu tla. Dakle, nisu sve metode korisne za proučavanje bioraspoloživosti svih teških metala u različitim zemljišnim uvjetima. Tako će npr. otopine HCl, EDTA, DTPA, NH₄-OAc+EDTA ekstrahirati veći postotak Fe, Mn, Co i Cr od njihovih ukupnih količina u kiselim tlima nego u karbonatnim tlima, dok će NH₄-OAc+EDTA iz karbonatnih tala ekstrahirati veći postotak ostalih teških metala (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) nego iz kiselih tala. (*Lončarić i Kadar, 2013.*).

Sekvencijska ekstrakcija široko je primjenjivana metoda već više od 20 godina, kada ju je predložio Tessier. Metoda se sastojala od 5 frakcija, koje uključuju izmjenjivu frakciju, karbonate (acido-topiva frakcija), Fe i Mn okside (reducirana frakcija), organsku tvar (oksidirana frakcija) i ostatke (rezidualna frakcija). Za ekstrakciju svake frakcije koristi se različiti ekstraktant.

No, s obzirom na raznovrsnost postojećih postupaka (Teisser, Forstner, Meguellati i dr.) i neujednačenosti u različitim postupcima, pokrenuo se projekt usklađivanja mjerenja ekstrahiranih elemenata u tragovima u tlima i sedimentima (Rauret i sur., 2001.). U razvoju trostupanjskog postupka korištene su tri otopine za tri ekstrakcije: octena kiselina, hidroksilamin, te kao treća vodik peroksid i amonij acetat. Tijekom istraživanja poboljšana je drugi stupanj ekstrakcije, te je otopina hidroksilamina zamijenjena s otopinom hidroksilamonij-klorida. Ovako poboljšanja metoda naziva se BCR ekstrakcijska metoda, prihvaćena je i standardizirana u EU kao "Three-step BCR procedure" (Gleyzes i sur., 2002.).

Za navedenu BCR metodu (Rauret i sur., 2001.) potrebne su slijedeće otopine:

1. **otopina A:** 0,11 mol/L ledena octena kiselina
2. **otopina B:** 0,5 mol/L hidroksilamonij-klorid
3. **otopina C:** 8,8 mol/L vodik-peroksid
4. **otopina D:** 1,0 mol/L amonij-acetat
5. **otopina E:** $1/3 \text{ HNO}_3 + 2/3 \text{ HCl}$

Metoda se sastoji od 4 stupnja, tj. 3 različite ekstrakcije i završno razaranje ostataka tla zlatotopkom:

1. stupanj:

0,75 g zrakosuhog tla prelići s 30 ml otopine A (ledena octane kiselina, 0,11 mol/L), mućkati 16 sati na rotacijskoj mućkalici i centrifugirati 20 minuta pri 3 000 g. Supernatant dekantirati u polietilenske bočice i pohraniti na 4°C. Ostatku uzorka dodati 20 ml destilirane vode za ispiranje uzorka. Uzorak ispirati mućkanjme s destiliranom vodom na treskalici 15 minuta i centrifugirati 20 minuta, a supernatant (voda) odbaciti, pazeći pri tome da se ne odbace čestice tla.

2. stupanj:

Ostatak uzorka prelići s 30 ml otopine B (hidroksilamonij-klorid, 0,5 mol/L), mućkati 16 sati na rotacijskoj mućkalici i centrifugirati 20 minuta pri 3 000 g. Supernatant dekantirati u polietilenske bočice i pohraniti na 4°C. Uzorak ispirati na način koji je objašnjen u prvom stupnju.

3. stupanj:

Ostatak uzorka tla preliti s ukupno 8 ml otopine C (vodik-peroksid, 8,8 mol/L), svakih 10 minuta s po 2 ml otopine, bočice lagano poklopiti čepom i digerirati na sobnoj temperaturi sat vremena uz povremeno miješanje rukom. Digestiju nastaviti sat vremena na vodenoj kupelji pri temperaturi od 85°C, uz povremeno miješanje rukom prvih 30 minuta. Nakon sat vremena čepove ukloniti i digestiju nastaviti na vodenoj kupelji do smanjivanja volumena u bočici na < 3 ml. Kada se volumen smanji, ponovno dodati ukupno 8 ml otopine C, svakih 5 minuta po 2 ml otopine. Digestiju nastaviti sat vremena na vodenoj kupelji pri temperaturi od 85°C, uz povremeno miješanje rukom prvih 30 minuta, pri čemu su bočice lagano poklopljene čepom. Nakon sat vremena čepove ukloniti i digestiju nastaviti do smanjivanja volumena u bočici na < 1 ml, vodeći računa da se uzorak ne osuši potpuno. Na vlažni, ohlađeni ostatak uzorka dodati 37,5 ml otopine D (amonij-acetat, 1,0 mol/L), mućkati 16 sati, centrifugirati 20 minuta pri 3 000 g, dekantirati supernatant u polietilenske bočice i pohraniti na 4°C.

4. stupanj:

Ostatak uzorka tla razoriti zlatotopkom (otopina E), propisanom metodom (ISO, 1995.b): ostatak tla prenijeti u teflonsku kivetu i preliti s 12 ml svježe pripremljene zlatotopke (1/3 HNO₃ + 2/3 HCl). Nakon razaranja filtrirati u odmjerne tikvice koje su potom dopunjene destiliranom vodom do volumena 100 ml.

Mjerenje koncentracija u ekstraktima:

Koncentracije Fe, Zn i Cd mjerene su u ekstraktima tla direktno na induktivno spregnutoj plazmi optičkom emisijskom spektrometrijom (ICP-OES) i izražene u mg kg⁻¹ tla.

3.3. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka obavljena je softverskim paketima Microsoft Excel i SAS for Windows 9.1.3 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA). Korištene su regresijske i korelacijske metode, te analiza varijance (ANOVA) uz test najmanje značajne razlike (LSD).

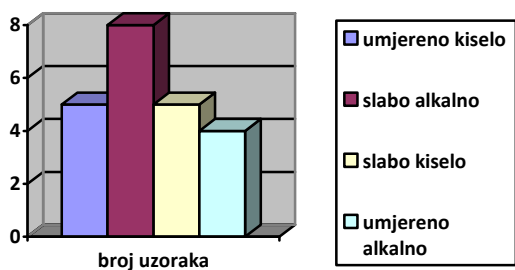
4. Rezultati

4.1. Osnovna agrokemijska svojstva analiziranih tala

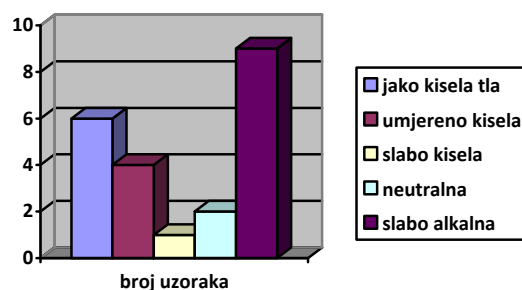
Analizirana osnovna agrokemijska svojstva tla obuhvaćaju pH reakcije tla (trenutna i izmjenjiva kiselost), sadržaj humusa, lakopristupačni fosfor i kalij, te hidrolitičku kiselost ili udio karbonata, ovisno o kiselosti tla. Navedena se agrokemijska svojstva tala koriste za utvrđivanje plodnosti tala, pogodnosti za uzgoj različitih usjeva, pogodnosti za različite tehnologije uzgoja (konvencionalna, integrirana ili ekološka poljoprivreda), te za kontrolu plodnosti tala i preporuke gnojidbe.

4.1.1. pH reakcija tla

U analiziranim uzorcima utvrđen je širok raspon vrijednosti *trenutne* kiselosti tala, od 5,43 do 8,25 (Tablica 1) s prosječnom vrijednosti pH_{H_2O} 7,01. Ukupno je analizirano 22 uzorka, te 8 uzoraka pripada kategoriji slabo alkalnih tala, 4 umjereno alkalnih, 5 su slabo kiselih tla i 5 umjereno kisele trenutne pH reakcije.



Grafikon 1. pH_{H_2O}



Grafikon 2. pH_{KCl}

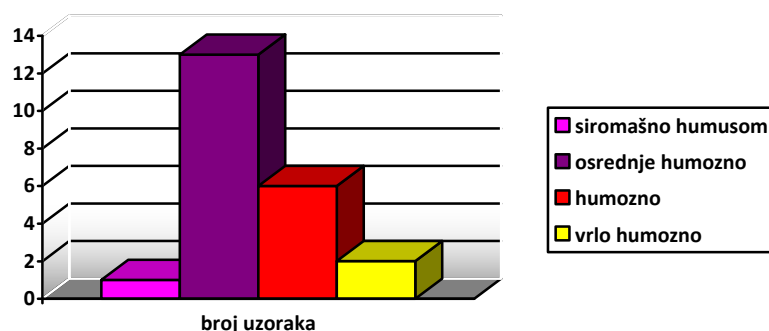
Izmjenjiva kiselost u analiziranim uzorcima kreće se od 4,21 do 7,55 (Tablica 1.) s prosječnom vrijednosti pH_{KCl} 6,21. Od 22 analizirana uzorka, 9 uzoraka pripada kategoriji slabo alkalnih tala, 6 uzoraka pripada jako kiselim tlama, 4 umjereno kiselim, 1 uzorak slabo kiselim a 2 uzorka su neutralne reakcije.

Tablica 1. Osnovna agrokemijska svojstva analiziranih tala

uzorci	pH _{H2O}	pH _{KCl}	AL-P ₂ O ₅ (mg/100g)	AL-K ₂ O (mg/100g)	Humus (%)	CaCO ₃ (%)	Hy (cmol/kg)
Gradski vrtovi							
Bosutsko	8,14	7,48	94,8	50,31	2,61	3,27	0,00
Filipovica	8,13	7,25	97,6	31,13	2,25	4,09	0,00
Jug	7,91	7,22	40,2	19,90	1,35	1,23	0,00
Livana	6,54	5,82	23,8	24,63	1,88	1,23	0,00
Rosinjača	8,25	7,55	37,2	22,12	1,86	2,45	0,00
Stadionsko	7,68	6,92	42,6	22,75	1,71	1,23	0,00
Vatrogasno	7,82	7,16	89,7	91,14	2,75	2,04	0,00
Višnjevac 2010	7,75	7,16	98,9	67,52	4,75	6,95	0,00
Višnjevac 2011	7,66	7,36	94,5	57,81	4,21	7,08	0,00
prosjeak	7,76	7,10	68,81	43,03	2,60	3,29	0,00
Oranice vrtovi							
Banovci	7,36	6,64	92,6	53,20	3,67	1,63	0,00
D. Vrba 2010	5,52	4,21	4,70	9,46	1,95	0,00	5,47
D. Vrba 2011	7,72	7,43	17,6	18,96	2,11	2,45	0,00
Zelčin	6,22	4,85	37,9	20,91	2,81	0,00	5,16
Zelčin V. vrt 2011	5,56	4,51	95,3	25,62	3,07	0,00	4,11
Zelčin M. vrt 2011	5,77	4,86	38,8	26,02	3,45	0,00	3,89
prosjeak	6,36	5,42	47,82	25,70	2,84	0,68	3,11
Kalcizirano tlo							
Kontrola I	5,58	4,38	7,90	12,48	2,18	0,00	3,54
Kontrola II	5,43	4,25	7,30	13,49	1,93	0,00	4,03
Kalcizacija_5t I	6,19	5,66	11,0	11,50	1,93	1,25	0,00
Kalcizacija_5t II	6,69	5,86	9,50	10,65	1,87	0,83	0,00
Kalcizacija_20t I	8,18	7,53	10,7	11,54	2,04	1,25	0,00
Kalcizacija_20t II	7,68	6,95	10,3	13,13	2,08	2,09	0,00
prosjeak	6,63	5,77	9,45	12,13	2,01	0,90	1,26
Kontaminirano tlo							
Kontaminirano	6,37	5,50	17,40	12,77	1,79	0,43	0,00
PROSJEK	7,01	6,21	44,56	28,50	2,47	1,80	1,19

4.1.2. Humoznost tala

Prema utvrđenim vrijednostima sadržaja humusa (Tablica 1.), uzorci tla svrstavaju se u nekoliko kategorija. Jedan uzorak pripada kategoriji tala siromašnih humusom (0,75-1,5% humusa), 13 uzoraka su osrednje humozna tla (1,50-2,50% humusa), 6 uzoraka je u kategoriji humoznih tala (2,50-4,0%), a dva uzorka su vrlo humozna tla (4,0-6,0%) (Grafikon 3).



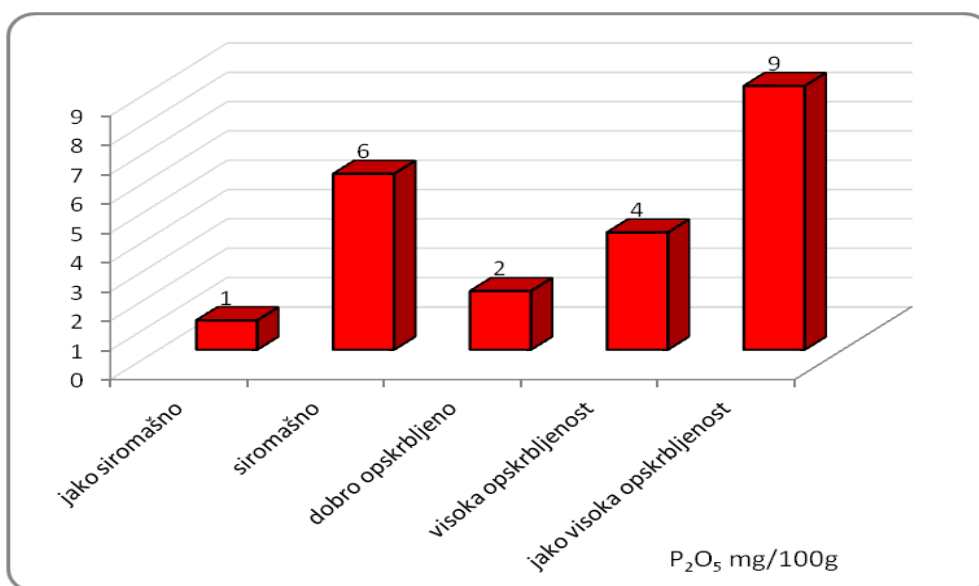
Grafikon 3. Sadržaj humusa u uzorcima

4.1.3. Koncentracija AL-pristupačnog fosfora i kalija

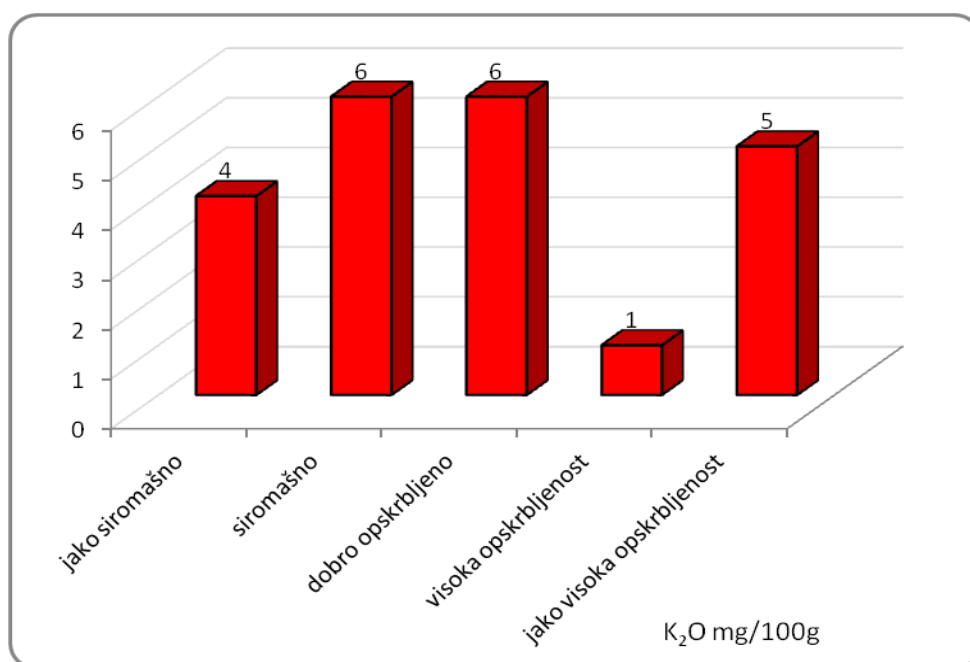
Prosječna koncentracija fosfora u uzorcima tla dobivena AL-metodom iznosi 44,56 P_2O_5 mg/100g što analizirana tla gledajući kao cjelinu svrstava u tla visoke opskrbljenosti fosforom. Kao pojedinačne uzorke možemo ih svrstati u nekoliko grupa prema opskrbljenosti fosforom, zasebno uzorke koji imaju pH_{KCl} manji od 6 (10 uzoraka) i one čiji je pH_{KCl} veći od 6 (12 uzoraka).

Od 22 analizirana uzorka, 10 uzoraka ima pH_{KCl} manji od 6 i svrstavamo ih u sljedeće grupe; 1 uzorak pripada grupi jako siromašnog tla P, 4 uzorka grupi siromašnog tla P, 1 dobro opskrbljenog tla P, 1 uzorak grupi visoke opskrbljenosti P a 3 grupi jako visoke opskrbljenosti P (Grafikon 4).

12 analiziranih uzoraka ima pH_{KCl} veći od 6 i svrstavamo ih u sljedeće grupe; 2 uzorka su u grupi tala siromašnih P, 1 uzorak je u grupi dobre opskrbljenosti P, u grupi visoke opskrbljenosti P su 3 uzorka, a 6 uzoraka je u grupi jako visoke opskrbljenosti P (Grafikon 4).

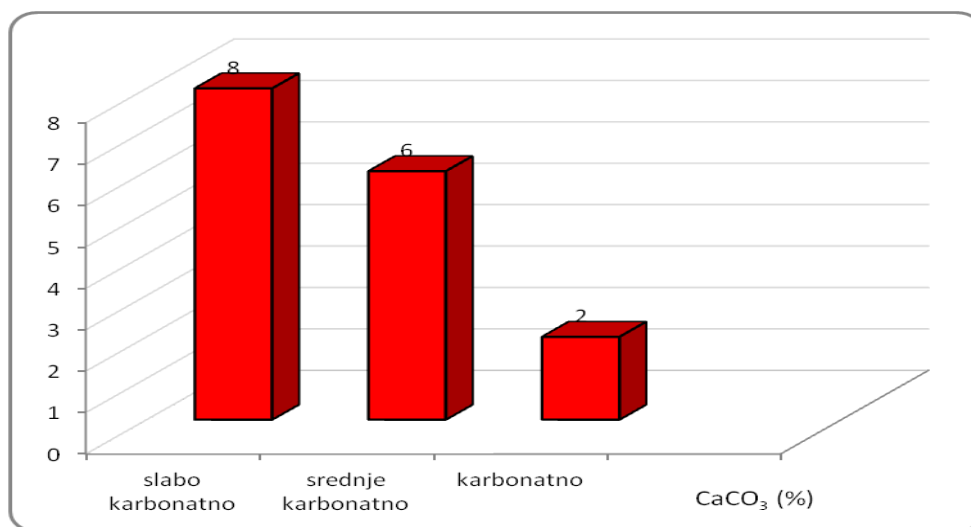
Grafikon 4. Broj uzoraka prema sadržaju AL-P₂O₅

Ukupna prosječna koncentracija kalija u analiziranim uzorcima je 28,50 K₂O mg/100g, a pojedinačne uzorke možemo svrstati u nekoliko grupa prema opskrbljenosti tla kalijem. Prema kriteriju za tla srednje teksture, 4 uzorka su u grupi jako siromašnog tla K, 6 uzoraka je u grupi siromašnog tla K, dobro opskrbljenim tlima pripada 6 uzoraka, visoko opskrbljenim K pripada 1 uzorak, a jako visokoj opskrbljenosti K 5 uzoraka (Grafikon 5).

Grafikon 5. Broj uzoraka prema sadržaju AL-K₂O

4.1.4. Sadržaj karbonata u tlu (CaCO_3)

S obzirom na pH vrijednost, sadržaj karbonata utvrđivan je u 16 uzoraka tla. Prema utvrđenom postotku karbonata u analiziranim uzorcima, uzorci su podijeljeni u 3 skupine (tablice Inspecto za intergiranu proizvodnju), a njihova distribucija prikazana je u Grafikonu 6 iz kojeg je vidljivo da 8 uzoraka pripada slabo karbonatnim tlima (0,01-2%), 6 uzoraka srednje karbonatnim tlima (2-5%), a 2 uzorka karbonatnim tlima (5-10%).



Grafikon 6. Broj uzoraka prema postotku karbonata

4.1.5. Hidrolitička kiselost tla

Hidrolitička kiselost utvrđivana je u 6 uzoraka, s obzirom na njihovu pH vrijednost. Prema vrijednostima hidrolitičke kiselosti, u svih 6 uzoraka utvrđena je potreba za kalcizacijom, i to na 4 analizirana tla je nužna kalcizacija (4,00 - 6,00 cmol/kg), a na 2 uzorka je umjerena potreba za kalcizacijom (3,00 - 4,00 cmol/kg).

4.2. Trostupanjska ekstrakcija teških metala u tlu

Trostupanjskim postupkom ekstrahirani su sljedeći teški metali Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Pb i Cd. Određivane su ukupne koncentracije ispitivanih metala (Tablica 2), koncentracije elemenata po frakcijama (Tablice 3-6), te prosječne vrijednosti i udjeli svakog elementa zasebno po frakcijama (Tablice 7-14). Trostupanjskom ekstrakcijom s naknadnim razaranjem ostataka uzorka tla zlatotopkom ekstrahirane su 4 različite frakcije analiziranih teških metala, a svaka frakcija sadrži različite oblike ekstrahiranih teških metala (*Žemberyová i sur., 2006.*):

1. frakcija (**izmjenjiva frakcija**): kationi iz otopine tla, karbonati, izmjenjivi metali,
2. frakcija (**reducirajuća frakcija**): Fe i Mn oksidi i hidroksidi,
3. frakcija (**oksidirajuća frakcija**): organska tvar i sulfidi,
4. frakcija (**rezidualni ostatak**): ne-silikatno vezani teški metali, metali u kristalnim rešetkama minerala.

4.2.1. Ukupne koncentracije teških metala u tlu

Ukupne koncentracije analiziranih teških metala u uzorcima prikazane su kao zbroj sve 4 ekstrahirane frakcije. Prema prosječnim vrijednostima u svim uzorcima najzastupljeniji je teški metal željezo (Fe), slijedi mangan (Mn), zatim cink (Zn), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), a najmanje olova (Pb) i kadmija (Cd), koji zaključuje niz opadajućih ukupnih koncentracija teških metala u tlima:

$$\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} = \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}.$$

Prosječna ukupna koncentracija željeza (Fe) je 28.065 mg/kg, s rasponom vrijednosti od 22.668 do 36.383 mg/kg (Tablica 2). Utvrđena je statistički značajna ($P = 0,04$, $\text{LSD}_{0,05} = 2.807$) različitost koncentracija Fe u oranicama korištenim za vrtove (prosječno 31.671 mg/kg) i gradskim vrtovima (28.769 mg/kg).

Prosječna koncentracija mangana (Mn) je 664 mg/kg, s rasponom vrijednosti od 540,39 do 874,93 mg/kg (Tablica 2). Nisu utvrđene značajne razlike u vrijednostima koncentracija Mn između oraničnih i gradskih vrtova.

Tablica 2. Ukupne koncentracije teških metala (mg/kg)

uzorci	Fe	Mn	Zn	Cr	Cu	Ni	Pb	Cd
Gradski vrtovi								
Bosutsko	28.511	720,92	149,50	52,53	65,53	41,31	25,39	0,608
Filipovica	31.506	661,83	94,45	53,00	87,85	37,73	20,27	0,516
Jug	29.138	638,64	74,50	54,57	29,10	33,53	21,39	0,420
Livana	25.728	811,04	63,55	48,82	19,56	26,46	19,47	0,354
Rosinjača	31.123	671,97	109,11	55,52	32,25	34,62	32,84	0,645
Stadionsko	30.976	755,96	83,84	57,40	29,33	36,49	26,49	0,482
Vatrogasno	30.398	871,43	137,64	55,37	43,11	40,89	30,18	0,710
Višnjevac 2010	24.260	563,73	309,33	46,43	83,45	45,26	40,56	0,886
Višnjevac 2011	27.280	589,59	202,86	50,51	37,49	47,50	34,58	0,738
prosjeak	28 769	698,35	136,09	52,68	47,52	38,20	27,91	0,596
Oranice vrtovi								
Banovci	28.190	874,93	75,09	50,34	31,88	33,47	19,96	0,511
D. Vrba 2010	28.272	584,73	53,99	52,41	17,60	22,25	18,87	0,309
D. Vrba 2011	27.705	662,07	109,53	51,48	19,29	31,19	18,07	0,403
Zelčin	35.467	611,01	95,60	68,57	24,02	32,40	23,37	0,369
Zelčin V. vrt 2011	34.011	606,58	115,86	57,07	21,62	29,46	22,63	0,394
Zelčin M. vrt 2011	36.383	540,39	134,91	59,67	22,93	31,01	24,27	0,329
prosjeak	31 671	646,62	97,50	56,59	22,89	29,96	21,19	0,386
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	22.668	624,56	84,41	36,42	14,20	20,61	18,10	0,281
Kontrola II	24.337	631,84	87,98	39,26	14,68	21,73	17,67	0,358
Kalcizacija_5t I	22.942	573,46	91,94	35,00	15,96	21,72	18,60	0,355
Kalcizacija_5t II	24.299	599,95	86,67	38,30	14,81	21,13	17,56	0,277
Kalcizacija_20t I	24.159	789,59	82,41	40,59	14,13	20,62	17,88	0,300
Kalcizacija_20t II	24.808	664,21	84,40	43,33	13,90	21,09	17,92	0,268
prosjeak	23 869	647,27	86,30	38,82	14,61	21,15	17,95	0,307
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	25.272	559,03	95,99	39,65	15,77	23,06	16,78	3,810
PROSJEK	28 065	663,98	110,16	49,37	30,38	30,62	22,86	0,606

Prosječna koncentracija cinka (Zn) je 110 mg/kg, s velikim rasponom vrijednosti 53,99 do 309,33 mg/kg (Tablica 2). Iako je utvrđena velika razlika koncentracije Zn u gradskim vrtovima (prosječno 136,09 mg/kg) u odnosu na oranične vrtove (97,50 mg/kg), s prosječno 40% većom koncentracijom u gradskim vrtovima, razlika nije statistički značajna ($P = 0,11$) zbog velike varijabilnosti uzoraka.

Prosječna koncentracija kroma (Cr) u analiziranim uzorcima iznosi 49 mg/kg, s rasponom vrijednosti od 35 do 68,57 mg/kg (Tablica 2). Nisu utvrđene značajne razlike između oraničnih (56,59 mg/kg) i gradskih vrtova (52,68 mg/kg).

Prosječna koncentracija bakra (Cu) je 30,38 mg/kg. Koncentracije su značajno varirale u analiziranim uzorcima, te je raspon vrijednosti od 13,90 do 87,85 mg/kg (Tablica 2). Utvrđene su značajno ($P = 0,006$, $LSD_{0,05} = 17,03$) veće ukupne koncentracije Cu u gradskim vrtovima (47,52 mg/kg) nego u oraničnim vrtovima (22,89 mg/kg).

Koncentracije nikla (Ni) u analiziranim uzorcima kretale su se od 20,61 do 47,50 mg/kg (Tablica 2) s prosjekom 30,6 mg/kg. Kao i kod bakra, utvrđene su značajno ($P = 0,0005$, $LSD_{0,05} = 4,28$) veće koncentracije Ni u gradskim vrtovima (38,20 mg/kg) nego u oraničnim vrtovima (29,96 mg/kg).

Slična je varijabilnost utvrđena i kod olova gdje su se vrijednosti kretale od 16,78 do 40,56 mg/kg (Tablica 2), a prosječna koncentracije Pb iznosi 22,9 mg/kg. Također je u gradskim vrtovima (27,91 mg/kg) utvrđena statistički vrlo značajno ($P = 0,004$, $LSD_{0,05} = 4,39$) veća koncentracija Pb nego u oraničnim vrtovima (21,19 mg/kg).

Prosječna koncentracija kadmija (Cd) bez kontaminiranog uzorka iznosi 0,45 mg/kg (za pokuse kontaminirano tlo sadrži 3,81 mg/kg Cd, te je s tim uzorkom prosjke svih analiziranih tala 0,606 mg/kg Cd). Raspon vrijednosti kreće se od 0,30 do 0,886 mg/kg (Tablica 2). Utvrđena je statistički vrlo značajna ($P = 0,0005$, $LSD_{0,05} = 0,108$) razlika u koncentraciji kadmija između gradskih (0,596 mg/kg) i oraničnih vrtova (0,386 mg/kg).

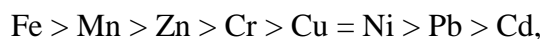
4.2.2. Prva frakcija teških metala u tlu (izmjenjiva frakcija)

Prva ili izmjenjiva frakcija (I.) ekstrahirana je otopinom 0,11 molarne ledene octene kiseline. Poredak analiziranih teških metala prema koncentracijama ekstrahiranim ledenom octenom kiselinom (Tablica 3) značajno se razlikuje od poretka prema utvrđenim ukupnim koncentracijama.

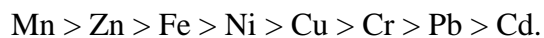
Tablica 3. Prosječne koncentracije izmjenjive (prve) frakcije u mg/kg

uzorci	Fe_I.	Mn_I.	Zn_I.	Cr_I.	Cu_I.	Ni_I.	Pb_I.	Cd_I.
Gradski vrtovi								
Bosutsko	1,80	127,39	30,30	0,21	1,51	2,51	0,10	0,11
Filipovica	1,27	126,60	4,65	0,16	2,05	1,74	0,09	0,08
Jug	1,21	101,86	2,11	0,14	0,53	1,47	0,14	0,07
Livana	5,41	126,45	3,91	0,14	0,71	1,39	0,12	0,07
Rosinjača	1,11	113,81	4,51	0,16	0,46	1,34	0,22	0,14
Stadionsko	2,62	125,93	3,59	0,14	0,63	2,09	0,18	0,09
Vatrogasno	3,89	200,80	13,60	0,29	0,75	2,62	0,11	0,12
Višnjevac 2010	4,91	211,10	106,05	0,38	1,34	4,24	0,11	0,23
Višnjevac 2011	0,05	105,79	32,21	0,12	0,00	2,77	0,01	0,17
prosjeak	2,47	137,75	22,33	0,19	0,89	2,24	0,12	0,12
Oranice vrtovi								
Banovci	2,71	184,64	2,36	0,17	0,61	2,40	0,11	0,07
D. Vrba 2010	20,66	111,13	1,33	0,17	1,05	0,87	0,26	0,04
D. Vrba 2011	5,83	159,58	8,25	0,14	0,06	1,74	0,05	0,07
Zelčin	15,21	80,10	2,57	0,14	0,82	1,17	0,14	0,06
Zelčin V. vrt 2011	8,24	69,15	2,93	0,09	0,28	1,40	0,14	0,06
Zelčin M. vrt 2011	11,05	79,48	6,80	0,10	0,30	1,50	0,07	0,05
prosjeak	10,62	114,01	4,04	0,13	0,52	1,51	0,13	0,06
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	2,43	85,21	2,64	0,09	0,41	1,25	0,18	0,07
Kontrola II	2,78	87,28	2,52	0,09	0,43	1,06	0,17	0,09
Kalcizacija_5t I	3,10	99,25	3,39	0,09	0,25	1,35	0,23	0,06
Kalcizacija_5t II	1,91	76,08	2,74	0,07	0,18	1,07	0,13	0,05
Kalcizacija_20t I	1,04	78,25	1,78	0,10	0,04	0,76	0,09	0,05
Kalcizacija_20t II	1,97	92,82	1,94	0,10	0,16	0,80	0,10	0,05
prosjeak	2,21	86,48	2,50	0,09	0,24	1,05	0,15	0,06
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	2,82	76,37	4,23	0,08	0,19	1,19	0,10	2,32
PROSJEK	4,64	114,50	11,11	0,14	0,58	1,67	0,13	0,19

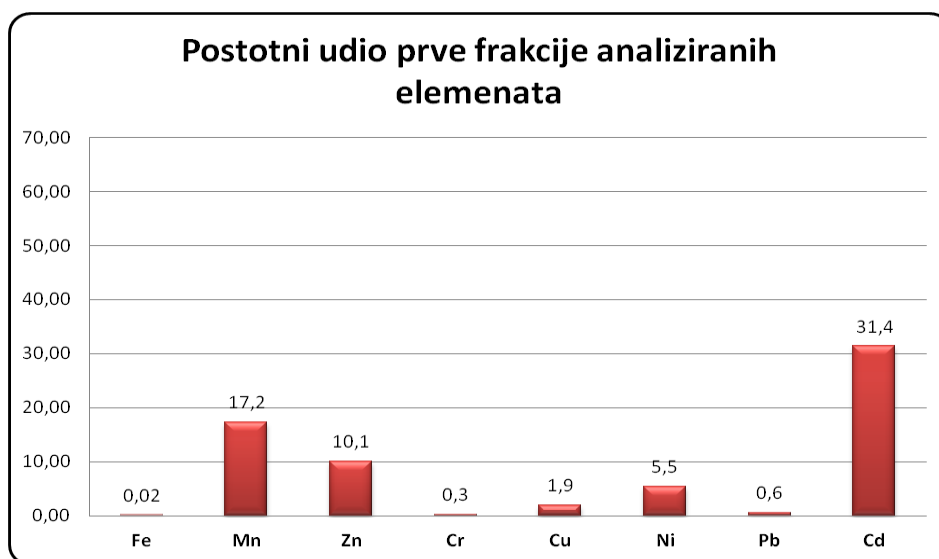
Naime, opadajući je niz ukupnih koncentracija analiziranih elemenata



a opadajući niz prema koncentracijama prve frakcije istih elemenata je

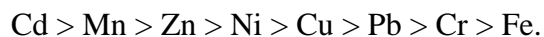


Prikazana je razlika posljedica vrlo malog udjela prve frakcije u ukupnim količinama Fe u analiziranim tlima (prosječno samo 0,016%), dok je značajno veći udio prve frakcije Mn (prosječno 17%) i Zn (10,1 %) u ukupnim količinama. Osim Fe, utvrđena je i značajna promjena pozicije Ni u nizu utvrđenih koncentracija koji je prema koncentracijama prve frakcije ispred Cu i Cr. Između ova tri elementa također je velika razlika u utvrđenoj topivosti, tj. u prvoj frakciji čiji je udjel u ukupnoj koncentraciji Ni značajno veći (5,45%), nego udio prve frakcije Cu (1,91%) i Cr (0,28%). Također vrlo je nizak udio koncentracija prve frakcije Pb (0,57%) u ukupnim koncentracijama, za razliku od Cd kod kojega je utvrđen najveći udio topive frakcije u tlu (31,35%) (Grafikon 7).



Grafikon 7. Postotni udio prve frakcije

Međutim, ovako je visok prosječni udio Cd posljedica analize kontaminiranog tla s 2,32 mg/kg prve frakcije od ukupno 3,81 mg/kg (60,89%). Izuzmemo li iz ove usporedbe kontaminirano tlo, prosječna je ukupna koncentracija Cd 0,453 mg/kg, a koncentracija prve frakcije Cd 0,086 mg/kg. Dakle, prema udjelu prve frakcije u ukupnoj količini u tlu Cd je na prvom mjestu (18,98%), a ostali su elementi u tom nizu kako slijedi:

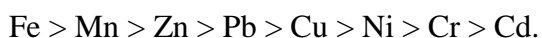


Usporedbom gradskih vrtova i oranice koje se koriste kao vrtovi, utvrđene su statistički vrlo značajne razlike u prosječnim koncentracijama izmjenjive frakcije Fe, Ni, Cr i Cd. Pri tome su značajno veće ($P < 0,0001$, $LSD_{0,05} = 3,22$) koncentracije prve frakcije Fe u oranicama (10,62 mg/kg) nego u gradskim vrtovima (2,47 mg/kg), a Ni ($P = 0,018$, $LSD_{0,05} = 0,59$), Cr ($P = 0,028$, $LSD_{0,05} = 0,053$) i Cd ($P = 0,0003$, $LSD_{0,05} = 0,0307$) u gradskim vrtovima (Ni = 2,24, Cr = 0,193, Cd = 0,121) nego u oraničnim vrtovima (Ni = 1,51, Cr = 0,133, Cd = 0,059). Kalcizacije kiselog oraničnog tla s 20 t/ha CaO značajno je smanjila koncentraciju izmjenjive frakcije Fe, Zn, Cu, Ni, Pb i Cd u odnosu na nekalcizirano tlo.

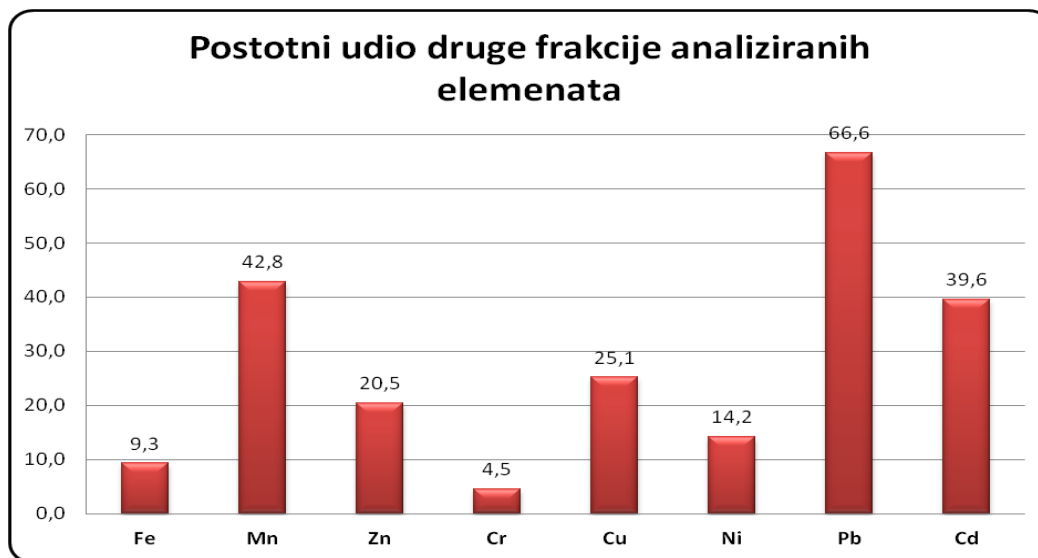
Udio izmjenjive (prve) frakcije pojedinih elemenata u ukupnim koncentracijama također je statistički vrlo značajno različit za gradske i oranične vrtove. Tako je utvrđen značajno ($P = 0,0001$, $LSD_{0,05} = 0,011$) niži udio prve frakcije Fe u gradskim (0,0089%) nego u oraničnim vrtovima (0,0335%). Veći % udio prve frakcije u ukupnim koncentracijama u oraničnim vrtovima u odnosu na gradske vrtove utvrđen je i za Cu (2,37% prema 1,95%) i Pb (0,619% prema 0,463%), ali navedene razlike nisu statistički značajne. Udio izmjenjive frakcije ostalih elemenata u gradskim je vrtovima veći nego njihov udio u oraničnim vrtovima, a statistički su značajne razlike utvrđene za Zn ($P = 0,002$, $LSD_{0,05} = 6,19$), Cr ($P = 0,033$, $LSD_{0,05} = 0,121$) i Cd ($P = 0,001$, $LSD_{0,05} = 2,51$). jer je udio izmjenjivih frakcija navedenih elemenata u gradskim vrtovima (Zn = 11,23%, Cr = 0,375% i Cd = 19,97%) veći nego u oraničnim vrtovima (Zn = 3,91%, Cr = 0,243% i Cd = 15,49%).

4.2.3. Druga frakcija teških metala u tlu (reducirajuća frakcija)

Druga, reducirajuća frakcija teških metala (II.) ekstrahirana je otopinom 0,5 mol/dm³ hidroksilamonij-klorida. U reducirajućoj frakciji poredak analiziranih teških metala (Tablica 4) sličan je redoslijedu prema utvrđenim ukupnim koncentracijama, uz izuzetak Pb i Cr, koji su zamjenili mjesta u opadajućem nizu jer je Pb prema koncentracijama druge frakcije na 4. mjestu, a Cr na predzadnjem, 7. mjestu:



Željezo je na prvom mjestu, s 2.603,64 mg/kg, iako je njegov udio u drugoj frakciji samo 9,3% (Grafikon 8). U ovoj frakciji specifičan je udio olova (Pb), čak 66,6% što je više od polovice ukupne količine Pb u analiziranim tlima. Udjeli mangana (Mn = 42,8%) i kadmija (Cd = 39,6%) znatno su viši nego u ostalim frakcijama. Iako, ako se izuzme kontaminirano tlo iz prosjeka, udio Cd bio bi manji (31,3%).



Grafikon 8. Postotni udio reducirajuće (druge) frakcije

Statističkom su analizom utvrđene vrlo značajne razlike koncentracija reducirajuće frakcije svih elemenata, osim Mn, u analiziranim oraničnim i gradskim vrtovima. Pri tome je jedino druga frakcija Fe imala značajno ($P = 0,0004$, $LSD_{0,05} = 535$) veće koncentracije u oraničnim (3.308 mg/kg) nego u gradskim vrtovima (2.265 mg/kg). Kod svih ostalih elemenata utvrđene su značajno veće koncentracije druge frakcije u gradskim (Cu 12,57, Zn 42,08, Ni 7,20, Cr 2,79, Pb 20,22 i Cd 0,250 mg/kg) nego u oraničnim vrtovima (Cu 4,69, Zn 11,13, Ni 3,29, Cr 2,15, Pb 11,82 i Cd 0,161 mg/kg).

Slične su razlike utvrđene između oraničnih i gradskih vrtova i postotnom udjelu reducirajuće frakcije u odnosu na ukupnu koncentraciju teških metala. Ipak, značajne razlike nisu utvrđene za Cu (25,3% u gradskim i 20,7% u oraničnim vrtovima) i Cd (41,4% i 42,7%), a opet je jedino za Fe utvrđen veći udio druge frakcije u oraničnim (10,37%) nego u gradskim vrtovima (7,97%). Kod preostalih je 5 elemenata utvrđen značajno veći udio druge frakcije u gradskim (Mn 43,5, Zn 26,2, Ni 18,1, Cr 5,4 i Pb 72,1%) nego u oraničnim vrtovima (Mn 36,6, Zn 11,4, Ni 10,6, Cr 3,85 i Pb 56,1%).

Tablica 4. Prosječne koncentracije reducirajuće (druge) frakcije u mg/kg

uzorci	Fe_II.	Mn_II.	Zn_II.	Cr_II.	Cu_II.	Ni_II.	Pb_II.	Cd_II.
Gradski vrtovi								
Bosutsko	2.617,50	344,00	49,73	3,47	24,01	7,54	18,55	0,25
Filipovica	2.096,50	282,95	20,39	2,42	32,65	6,59	13,78	0,18
Jug	1.929,00	289,60	11,00	2,30	8,07	4,41	15,06	0,15
Livana	2.809,50	416,80	7,37	2,24	4,87	2,81	13,84	0,16
Rosinjača	2.267,50	272,60	29,48	2,53	8,75	4,49	25,39	0,22
Stadionsko	2.685,00	365,05	14,94	2,68	7,91	5,58	19,52	0,20
Vatrogasno	1.930,00	407,20	42,26	2,77	7,26	9,37	21,73	0,34
Višnjevac 2010	2.438,50	155,25	128,65	3,96	14,72	12,64	30,27	0,43
Višnjevac 2011	1.614,00	243,50	74,88	2,70	4,91	11,38	23,86	0,32
prosjeak	2.265,28	308,55	42,08	2,79	12,57	7,20	20,22	0,25
Oranice vrtovi								
Banovci	1.546,50	446,00	13,60	1,87	5,71	8,10	13,81	0,20
D. Vrba 2010	3.649,50	169,40	3,28	2,14	4,69	1,21	10,49	0,13
D. Vrba 2011	2.648,00	250,40	11,38	1,60	2,91	3,20	9,99	0,15
Zelčin	3.930,00	211,30	11,37	2,94	5,35	2,63	12,12	0,18
Zelčin V. vrt 2011	3.646,00	234,45	12,96	2,25	4,65	2,47	11,58	0,16
Zelčin M. vrt 2011	4.432,00	159,80	14,21	2,11	4,82	2,14	12,95	0,15
prosjeak	3.308,67	245,23	11,13	2,15	4,69	3,29	11,82	0,16
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	2.426,00	290,55	6,85	1,51	3,94	1,51	12,43	0,11
Kontrola II	2.605,00	286,65	6,89	1,57	3,80	1,48	11,78	0,12
Kalc._5t I	2.492,50	240,70	9,20	1,67	4,28	2,11	12,33	0,12
Kalc._5t II	2.346,50	255,40	7,34	1,61	3,90	1,74	11,41	0,11
Kalc._20t I	2.358,50	416,85	5,75	1,72	3,73	1,49	12,03	0,11
Kalc._20t II	2.603,00	290,75	5,83	1,70	3,73	1,40	11,52	0,11
prosjeak	2.471,92	296,82	6,98	1,63	3,90	1,62	11,91	0,11
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	2.209,00	223,50	8,68	1,50	3,40	1,65	10,67	1,28
PROSJEK	2.603,64	284,21	22,55	2,24	7,64	4,36	15,23	0,24

4.2.4. Treća frakcija teških metala u tlu (oksidirajuća frakcija)

Treća, oksidirajuća frakcija (III.) je nakon tretiranja $8,8 \text{ mol/dm}^3$ otopinom vodik peroksida ekstrahirana s 1 mol/dm^3 amonij-acetata.

U trećoj frakciji (Tablica 5) koncentracije analiziranih teških metala u istom su opadajućem nizu kao u poretku prema ukupnim koncentracijama teških metala :

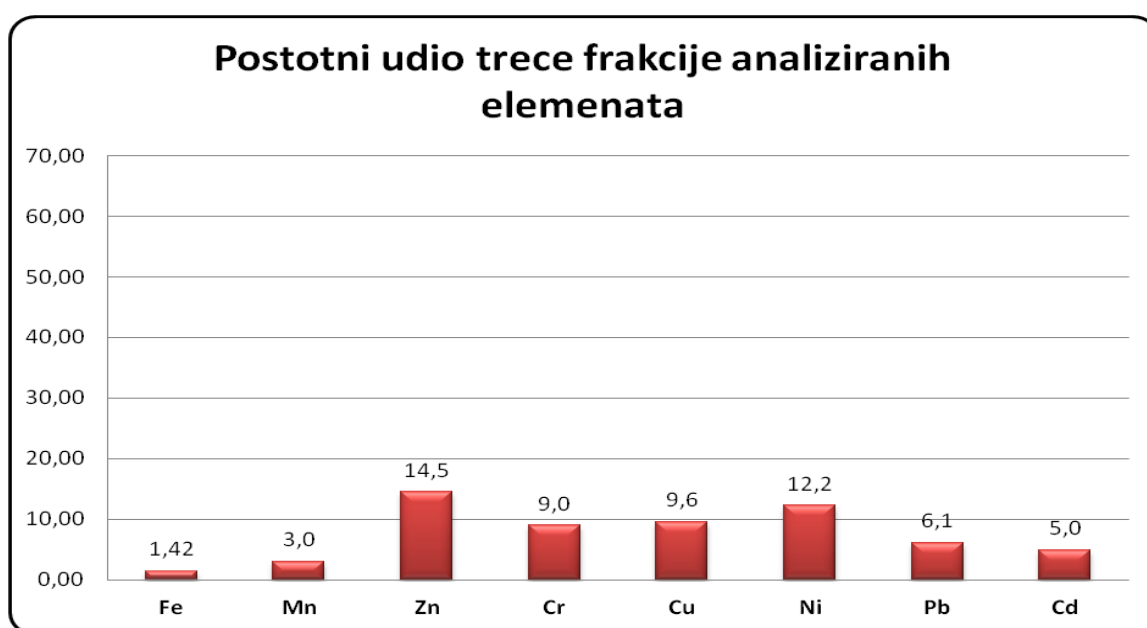
$$\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} = \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}.$$

Tablica 5. Prosječne koncentracije reducirajuće (treće) frakcije u mg/kg

uzorci	Fe_III.	Mn_III.	Zn_III.	Cr_III.	Cu_III.	Ni_III.	Pb_III.	Cd_III.
Gradski vrtovi								
Bosutsko	336,45	19,58	6,96	4,12	4,87	4,54	1,23	0,03
Filipovica	328,60	19,38	5,08	3,86	5,51	5,07	0,90	0,03
Jug	272,65	19,13	3,83	3,60	1,48	4,30	0,89	0,03
Livana	277,95	19,79	2,53	3,27	1,18	2,61	0,60	0,01
Rosinjača	333,95	20,52	7,28	3,99	1,80	4,46	1,48	0,04
Stadionsko	353,25	21,78	3,80	4,11	1,38	4,43	1,03	0,03
Vatrogasno	398,85	16,88	4,50	4,33	2,84	4,13	1,89	0,03
Višnjevac 2010	476,85	11,43	14,55	5,47	21,27	4,97	4,24	0,04
Višnjevac 2011	411,30	15,76	25,08	6,14	5,62	6,45	3,47	0,05
prosjeak	354,43	18,25	8,18	4,32	5,10	4,55	1,75	0,03
Oranice vrtovi								
Banovci	435,70	20,44	2,35	4,35	1,81	3,96	1,12	0,02
D. Vrba 2010	427,15	20,90	3,72	4,31	1,34	2,30	1,07	0,02
D. Vrba 2011	596,35	19,69	23,90	5,30	1,93	4,11	1,51	0,04
Zelčin	661,70	22,76	7,10	5,78	1,55	3,80	1,56	0,02
Zelčin V. vrt 2011	671,40	27,98	27,55	6,73	2,13	4,61	1,89	0,03
Zelčin M. vrt 2011	749,80	25,06	29,47	6,67	1,43	4,14	1,79	0,03
prosjeak	590,35	22,80	15,68	5,52	1,70	3,82	1,49	0,03
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	269,50	19,00	26,17	3,70	1,08	2,53	0,86	0,02
Kontrola II	289,60	19,31	26,67	3,78	0,91	2,60	0,80	0,02
Kalcizacija_5t I	295,90	17,02	27,12	3,74	1,52	2,84	0,87	0,01
Kalcizacija_5t II	290,70	18,53	24,88	3,40	1,02	2,58	0,79	0,02
Kalcizacija_20t I	264,65	23,59	25,99	3,32	1,37	2,43	0,85	0,02
Kalcizacija_20t II	288,35	19,64	25,91	3,45	0,95	2,38	0,86	0,05
prosjeak	283,12	19,51	26,12	3,57	1,14	2,56	0,84	0,02
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	310,40	19,56	25,97	3,75	1,12	3,01	0,84	0,08
PROSJEK	397,32	19,89	15,92	4,42	2,91	3,74	1,39	0,03

Prosječna koncentracija Fe u trećoj frakciji je 397,32 mg/kg, ali njegov udio u ovoj frakciji samo 1,42% (Grafikon 9). Također, Mn je u ukupnom poretku po prosječnim koncentracijama u trećoj frakciji na drugom mjestu (19,89 mg/kg), ali je i njegov udio ove frakcije samo 3%, za razliku od druge frakcije, koja je imala znatno veći udio Mn (42,8%).

Udio oksidirajućih frakcija Pb, Cd i Cu značajno je manji (Pb 6,1%, Cd 5,0% i Cu 9,6%) u odnosu na udio reducirajućih frakcija (Pb 66,6%, Cd 39,6% i Cu 25,1%). Nešto niži udio je i Ni i Zn, a samo je udio oksidirajuće frakcije Cr (9%) dvostruko veći od udjela reducirajuće frakcije (4,5%).



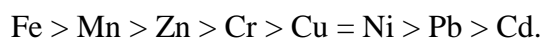
Grafikon 9. Postotni udio oksidirajuće (treće) frakcije

Odnos oksidirajućih frakcija u oraničnim i gradskim je vrtovima značajno različit, kako usporedbom s reducirajućom frakcijom, tako i usporedbom ove dvije grupe tala. Pri tome su u utvrđene veće koncentracije oksidirajućih frakcija Fe (590 mg/kg), Mn (22,8), Zn (15,7) i Cr (5,5) u oraničnim nego u gradskim vrtovima (Fe 354, Mn 18,2, Zn 8,18 i Cr 4,32). Suprotno, veće koncentracije u gradskim (Ni 4,6, Cu 5,1, Pb 1,75 i Cd 0,031) nego u oraničnim vrtovima (Ni 3,8, Cu 1,7, Pb 1,5 i Cd 0,026) jedino su za Ni statsitički značajne ($P = 0,0407$, $LSD_{0,05} = 0,70$). Statistički značajno veći udio oksidirajućih frakcija Fe, Mn, Zn i Cd utvrđen je u oraničnim (Fe 1,9%, Mn 3,7%, Zn 14,2% i Cd 7,1%) nego u gradskim vrtovima (Fe 1,3%, Mn 2,6%, Zn 5,7% i Cd 5,1%).

4.2.5. Četvrta frakcija teških metala u tlu (rezidualna frakcija)

Rezidualna, četvrta frakcija (IV.) ekstrahirana je zlatotopkom iz ostataka uzoraka tla nakon trostupanjske ekstrakcije.

U četvrtoj frakciji (Tablica 6) koncentracije analiziranih teških metala su u sljedećem opadajućem nizu; istom kao kod koncentracija ukupnih koncentracija:

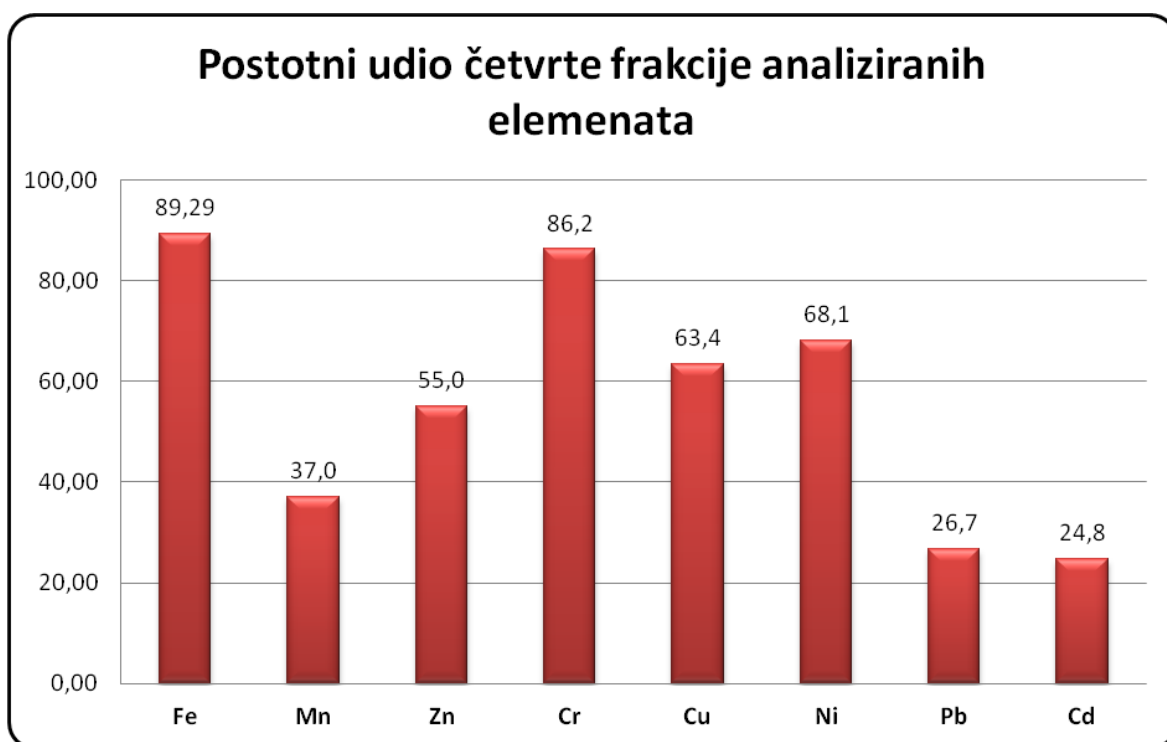


Tablica 6. Prosječne koncentracije rezidualne (četvrte) frakcije

uzorci	Fe_IV.	Mn_IV.	Zn_IV.	Cr_IV.	Cu_IV.	Ni_IV.	Pb_IV.	Cd_IV.
Gradski vrtovi								
Bosutsko	25.555	229,95	62,51	44,74	35,14	26,72	5,50	0,23
Filipovica	29.080	232,90	64,34	46,56	47,65	24,33	5,51	0,23
Jug	26.935	228,05	57,56	48,54	19,02	23,35	5,30	0,17
Livana	22.635	248,00	49,75	43,18	12,80	19,65	4,90	0,11
Rosinjača	28.520	265,05	67,84	48,85	21,25	24,34	5,76	0,25
Stadionsko	27.935	243,20	61,52	50,47	19,42	24,38	5,76	0,16
Vatrogasno	28.065	246,55	77,29	47,99	32,26	24,77	6,45	0,21
Višnjevac 2010	21.340	185,95	60,09	36,62	46,13	23,41	5,95	0,19
Višnjevac 2011	25.255	224,55	70,69	41,55	26,97	26,91	7,24	0,20
prosjek	26.147	233,80	63,51	45,39	28,96	24,20	5,82	0,19
Oranice vrtovi								
Banovci	26.205	223,85	56,79	43,96	23,76	19,01	4,91	0,22
D. Vrba 2010	24.175	283,30	45,67	45,78	10,52	17,88	7,05	0,12
D. Vrba 2011	24.455	232,40	66,01	44,44	14,40	22,14	6,53	0,14
Zelčin	30.860	296,85	74,57	59,72	16,31	24,81	9,55	0,11
Zelčin V. vrt 2011	29.685	275,00	72,43	48,00	14,56	20,98	9,02	0,14
Zelčin M. vrt 2011	31.190	276,05	84,44	50,79	16,39	23,23	9,47	0,10
prosjek	27.762	264,58	66,65	48,78	15,99	21,34	7,75	0,14
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	19.970	229,80	48,75	31,12	8,77	15,31	4,63	0,09
Kontrola II	21.440	238,60	51,90	33,82	9,53	16,58	4,92	0,13
Kalcizacija_5t I	20.150	216,50	52,23	29,50	9,91	15,42	5,18	0,16
Kalcizacija_5t II	21.660	249,95	51,73	33,22	9,71	15,73	5,23	0,10
Kalcizacija_20t I	21.535	270,90	48,90	35,44	9,00	15,95	4,91	0,11
Kalcizacija_20t II	21.915	261,00	50,73	38,09	9,07	16,52	5,44	0,07
prosjek	21.112	244,46	50,70	33,53	9,33	15,92	5,05	0,11
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	22.750	239,60	57,11	34,33	11,06	17,22	5,17	0,13
PROSJEK	25.060	245,36	60,58	42,57	19,25	20,84	6,11	0,15

Specifičnost je najveća zastupljenost Fe u rezidualnoj četvrtoj frakciji (25.060 mg/kg), što čini udio od 89,29% (Grafikon 10) ukupne količine Fe u analiziranim tlima. Sličan je udio Cr (86,2%), koji je značajno viši u rezidualnoj u odnosu na ostale frakcije.

Udjeli većine elemenata znatno su veći od udjela u ostalim frakcijama, što nije slučaj kod tri elementa: Mn (37% u rezidualnoj frakciji), Pb (26,7%) i Cd (24,8%). Najveći udjeli navedena tri elementa su u drugoj, oksidirajućoj frakciji.



Grafikon 10. Postotni udio rezidualne (četvrte) frakcije

Pored Fe i Cr, također i Zn (55%), Cu (63,4%) i Ni (68,1%) u ovoj frakciji ima više od polovice ukupno ekstrahirane količine.

U gradskim su vrtovima utvrđene statistički vrlo značajno veće koncentracije rezidualne frakcije Cu (29,0), Ni (24,2) i Cd (0,19 mg/kg) nego u oraničnim vrtovima (Cu 16,0, Ni 21,3 i Cd 0,14), a obrnuto je utvrđeno samo za Mn (265 mg/kg oranični i 234 mg/kg gradski vrtovi) i Pb (7,75 oranični i 5,82 mg/kg gradski). Udio rezidualne frakcije statistički je značajno veći za većinu elemenata u oraničnim vrtovima (Cu 69,2%, Mn 42,4%, Zn 70,5%, Ni 71,7% i Pb 36,3%) nego u gradskim (Cu 63,9%, Mn 33,8%, Zn 56,9%, Ni 64,3% i Pb 21,7%), a suprotno je utvrđeno samo za Fe (87,7% prema 91,8%).

4.2.6. Frakcije Fe u analiziranim tlima

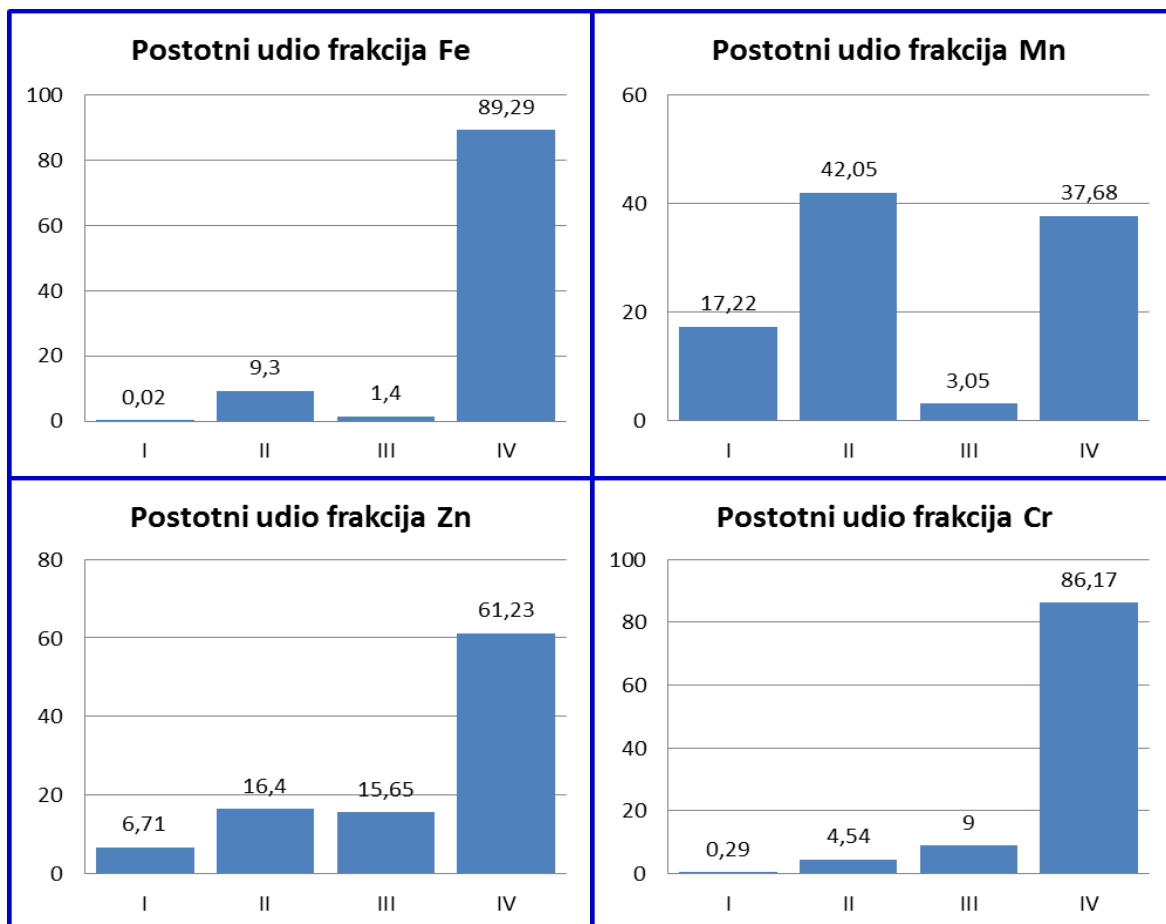
Trostupanjskim je postupkom ekstrahirano 10,71% Fe, a zlatotopkom je u ostatku tla utvrđeno čak 89,29% (prosječno 22.750 mg/kg) ukupno ekstrahiranih količina Fe.

Tablica 7. Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Fe

Fe	Fe_I.	Fe_II.	Fe_III.	Fe_IV.	I._udio	II._udio	III._udio	IV._udio
Gradski vrtovi								
Bosutsko	1,80	2.618	336,45	25.555	0,006	9,18	1,18	89,63
Filipovica	1,27	2.097	328,60	29.080	0,004	6,65	1,04	92,30
Jug	1,21	1.929	272,65	26.935	0,004	6,62	0,94	92,44
Livana	5,41	2.810	277,95	22.635	0,021	10,92	1,08	87,98
Rosinjača	1,11	2.268	333,95	28.520	0,004	7,29	1,07	91,64
Stadionsko	2,62	2.685	353,25	27.935	0,008	8,67	1,14	90,18
Vatrogasno	3,89	1.930	398,85	28.065	0,013	6,35	1,31	92,33
Višnjevac 2010	4,91	2.439	476,85	21.340	0,020	10,05	1,97	87,96
Višnjevac 2011	0,05	1.614	411,30	25.255	0,000	5,92	1,51	92,58
prosjek	2,47	2.265	354,43	26.147	0,009	7,96	1,25	90,78
Oranice vrtovi								
Banovci	2,71	1.547	435,70	26.205	0,010	5,49	1,55	92,96
D. Vrba 2010	20,66	3.650	427,15	24.175	0,073	12,91	1,51	85,51
D. Vrba 2011	5,83	2.648	596,35	24.455	0,021	9,56	2,15	88,27
Zelčin	15,21	3.930	661,70	30.860	0,043	11,08	1,87	87,01
Zelčin V. vrt 2011	8,24	3.646	671,40	29.685	0,024	10,72	1,97	87,28
Zelčin M. vrt 2011	11,05	4.432	749,80	31.190	0,030	12,18	2,06	85,73
prosjek	10,62	3.309	590,35	27.762	0,034	10,32	1,85	87,79
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	2,43	2.426	269,50	19.970	0,011	10,70	1,19	88,10
Kontrola II	2,78	2.605	289,60	21.440	0,011	10,70	1,19	88,09
Kalcizacija_5t I	3,10	2.493	295,90	20.150	0,014	10,86	1,29	87,83
Kalcizacija_5t II	1,91	2.347	290,70	21.660	0,008	9,66	1,20	89,14
Kalcizacija_20t I	1,04	2.359	264,65	21.535	0,004	9,76	1,10	89,14
Kalcizacija_20t II	1,97	2.603	288,35	21.915	0,008	10,49	1,16	88,34
prosjek	2,21	2.472	283,12	21.112	0,009	10,36	1,19	88,44
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	2,82	2.209	310,40	22.750	0,011	8,74	1,23	90,02
PROSJEK	4,64	2.603,64	397,32	25.060	0,016	9,30	1,40	89,29

Prosječno je u svim uzorcima, ali i prosječno u oraničnim vrtovima, te prosječno u gradskim vrtovima utvrđena najveća koncentracija Fe u rezidualnoj četvrtoj frakciji, slijedi

reducirajuća druga frakcija, zatim oksidirajuća treća frakcija, a uvijek je najmanje zastupljena izmjenjiva četvrta frakcija Fe. U reducirajućoj drugoj je frakciji utvrđeno prosječno 9,30% Fe (Grafikon 11), a izmjenjiva prva i oksidirajuća treća frakcija zajedno čine svega 1,41% Fe.



Grafikon 11. Postotni udjeli analiziranih frakcija Fe, Mn, Zn i Cr

4.2.7. Frakcije Mn u analiziranim tlima

Najveći je udio Mn u reducirajućoj drugoj frakciji (42,05%), te u rezidualnoj četvrtoj frakciji (37,68 %). Ostale dvije frakcije čine ukupno 20,27% Mn, a najmanje je Mn u oksidirajućoj trećoj frakciji, svega 3,05% Mn (Grafikon 11).

Navedeni je odnos frakcija utvrđen kako za sve uzorke prosječno, tako i za analizirane gradske vrtove, te u svim uzorcima oraničnog tla koji su korišteni u kalcizacijskom pokusu. Međutim, u oraničnim je vrtovima prosječno veća koncentracija Mn u rezidualnoj četvrtoj frakciji nego u reducirajućoj drugoj frakciji.

Tablica 8. Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Mn

Mn	Mn_I.	Mn_II.	Mn_III.	Mn_IV.	I._udio	II._udio	III._udio	IV._udio
Gradski vrtovi								
Bosutsko	127,39	344,00	19,58	229,95	17,67	47,72	2,72	31,90
Filipovica	126,60	282,95	19,38	232,90	19,13	42,75	2,93	35,19
Jug	101,86	289,60	19,13	228,05	15,95	45,35	3,00	35,71
Livana	126,45	416,80	19,79	248,00	15,59	51,39	2,44	30,58
Rosinjača	113,81	272,60	20,52	265,05	16,94	40,57	3,05	39,44
Stadionsko	125,93	365,05	21,78	243,20	16,66	48,29	2,88	32,17
Vatrogasno	200,80	407,20	16,88	246,55	23,04	46,73	1,94	28,29
Višnjevac 2010	211,10	155,25	11,43	185,95	37,45	27,54	2,03	32,99
Višnjevac 2011	105,79	243,50	15,76	224,55	17,94	41,30	2,67	38,09
prosjeak	137,75	308,55	18,25	233,80	20,04	43,51	2,63	33,82
Oranice vrtovi								
Banovci	184,64	446,00	20,44	223,85	21,10	50,98	2,34	25,58
D. Vrba 2010	111,13	169,40	20,90	283,30	19,01	28,97	3,57	48,45
D. Vrba 2011	159,58	250,40	19,69	232,40	24,10	37,82	2,97	35,10
Zelčin	80,10	211,30	22,76	296,85	13,11	34,58	3,72	48,58
Zelčin V. vrt 2011	69,15	234,45	27,98	275,00	11,40	38,65	4,61	45,34
Zelčin M. vrt 2011	79,48	159,80	25,06	276,05	14,71	29,57	4,64	51,08
prosjeak	114,01	245,23	22,80	264,58	17,24	36,76	3,64	42,36
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	85,21	290,55	19,00	229,80	13,64	46,52	3,04	36,79
Kontrola II	87,28	286,65	19,31	238,60	13,81	45,37	3,06	37,76
Kalcizacija_5t I	99,25	240,70	17,02	216,50	17,31	41,97	2,97	37,75
Kalcizacija_5t II	76,08	255,40	18,53	249,95	12,68	42,57	3,09	41,66
Kalcizacija_20t I	78,25	416,85	23,59	270,90	9,91	52,79	2,99	34,31
Kalcizacija_20t II	92,82	290,75	19,64	261,00	13,97	43,77	2,96	39,29
prosjeak	86,48	296,82	19,51	244,46	13,55	45,50	3,02	37,93
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	76,37	223,50	19,56	239,60	13,66	39,98	3,50	42,86
PROSJEK	114,50	284,21	19,89	245,36	17,22	42,05	3,05	37,68

4.2.8. Frakcije Zn u analiziranim tlima

Najveći prosječni udio Zn je u rezidualnoj četvrtoj frakciji (61,23%), značajno su niže i prosječno podjednake koncentracije u reducirajućoj drugoj (16,40%) i oksidirajućoj trećoj frakciji (15,65%), dok ga u prvoj frakciji ima prosječno svega 6,71% (Grafikon 11).

Tablica 9. Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Zn

Zn	Zn_I.	Zn_II.	Zn_III.	Zn_IV.	I. udio	II. udio	III. udio	IV. udio
Gradski vrtovi								
Bosutsko	30,30	49,73	6,96	62,51	20,27	33,26	4,65	41,81
Filipovica	4,65	20,39	5,08	64,34	4,92	21,58	5,38	68,12
Jug	2,11	11,00	3,83	57,56	2,83	14,77	5,14	77,26
Livana	3,91	7,37	2,53	49,75	6,16	11,59	3,97	78,27
Rosinjača	4,51	29,48	7,28	67,84	4,13	27,02	6,68	62,17
Stadionsko	3,59	14,94	3,80	61,52	4,28	17,82	4,53	73,37
Vatrogasno	13,60	42,26	4,50	77,29	9,88	30,70	3,27	56,15
Višnjevac 2010	106,05	128,65	14,55	60,09	34,28	41,59	4,70	19,42
Višnjevac 2011	32,21	74,88	25,08	70,69	15,88	36,91	12,36	34,85
prosjeak	22,33	42,08	8,18	63,51	11,40	26,14	5,63	56,83
Oranice vrtovi								
Banovci	2,36	13,60	2,35	56,79	3,14	18,11	3,12	75,63
D. Vrba 2010	1,33	3,28	3,72	45,67	2,46	6,08	6,89	84,58
D. Vrba 2011	8,25	11,38	23,90	66,01	7,53	10,39	21,82	60,27
Zelčin	2,57	11,37	7,10	74,57	2,69	11,89	7,42	78,00
Zelčin V. vrt 2011	2,93	12,96	27,55	72,43	2,52	11,19	23,77	62,51
Zelčin M. vrt 2011	6,80	14,21	29,47	84,44	5,04	10,53	21,84	62,59
prosjeak	4,04	11,13	15,68	66,65	3,90	11,36	14,14	70,60
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	2,64	6,85	26,17	48,75	3,12	8,12	31,00	57,75
Kontrola II	2,52	6,89	26,67	51,90	2,87	7,83	30,31	58,99
Kalcizacija_5t I	3,39	9,20	27,12	52,23	3,69	10,01	29,50	56,80
Kalcizacija_5t II	2,74	7,34	24,88	51,73	3,16	8,46	28,70	59,68
Kalcizacija_20t I	1,78	5,75	25,99	48,90	2,16	6,97	31,53	59,33
Kalcizacija_20t II	1,94	5,83	25,91	50,73	2,30	6,90	30,69	60,10
prosjeak	2,50	6,98	26,12	50,70	2,88	8,05	30,29	58,78
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	4,23	8,68	25,97	57,11	4,40	9,05	27,05	59,50
PROSJEK	11,11	22,55	15,92	60,58	6,71	16,40	15,65	61,23

Vrlo je velika razlika u prosječnim koncentracijama prve frakcije između kategorija gradskih vrtova, gdje je prosječna koncentracija 22,33 mg/kg (11,40%) i ostalih kategorija čije su prosječne koncentracije značajno niže (oko 4 mg/kg u oraničnim vrtovima, te samo 2,50 mg/kg u oraničnom kalciziranom tlu).

Slična je i reducirajuća druga frakcija, čija je prosječna koncentracija u gradskim vrtovima 42,08 mg/kg (26,14%), a u ostalim kategorijama prosječne koncentracije druge frakcije su znatno niže (kalcizirano 8,05%, oranični vrtovi 11,36% i kontaminirano tlo 9,05%).

Udio treće frakcije Zn u oraničnim vrtovima je 14,14% a u gradskim vrtovima značajno manje, samo 5,63% (8,18 mg/kg).

Analizirani se uzorci značajno razlikuju po rezidualnoj četvrtoj frakciji, ne toliko po koncentracijama, koliko po udjelima. Raspon koncentracija Zn u četvrtoj je frakciji 45,67-84,44 mg/kg, ali je udio u rasponu 19,4-84,6%. Pri tome je prosječno najveći udio rezidualne frakcije u oraničnim vrtovima (70,6 %), a značajno manji u gradskim vrtovima (56,8%).

4.2.9. Frakcije Cr u analiziranim tlima

Najveća koncentracija Cr je u četvrtoj frakciji, sa čak 86,17% (42,57 mg/kg). Sve tri ostale frakcije zajedno čine svega 13,83%.

Najmanje Cr ima u prvoj frakciji (0,15-0,83%, prosječno 0,29%), a značajno su veći udjeli reducirajuće druge i oksidirajuće treće frakcije (Grafikon 11).

Kod Cr je utvrđena konstanta da je uvijek, u svim analiziranim uzorcima, najniža koncentracija izmjenjive prve frakcije, nešto je veća reducirajuća druga frakcija, još veća oksidirajuća treća frakcija, i uvijek najveće rezidualna četvrta frakcija.

Tablica 10. Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Cr

Cr	Cr_I.	Cr_II.	Cr_III.	Cr_IV.	I._udio	II._udio	III._udio	IV._udio
Gradski vrtovi								
Bosutsko	0,21	3,47	4,12	44,74	0,40	6,60	7,84	85,15
Filipovica	0,16	2,42	3,86	46,56	0,31	4,57	7,28	87,84
Jug	0,14	2,30	3,60	48,54	0,25	4,21	6,60	88,94
Livana	0,14	2,24	3,27	43,18	0,28	4,59	6,69	88,43
Rosinjača	0,16	2,53	3,99	48,85	0,28	4,55	7,19	87,98
Stadionsko	0,14	2,68	4,11	50,47	0,25	4,68	7,15	87,93
Vatrogasno	0,29	2,77	4,33	47,99	0,52	5,00	7,82	86,66
Višnjevac 2010	0,38	3,96	5,47	36,62	0,83	8,54	11,77	78,86
Višnjevac 2011	0,12	2,70	6,14	41,55	0,23	5,34	12,15	82,27
prosjek	0,19	2,79	4,32	45,39	0,37	5,34	8,28	86,01
Oranice vrtovi								
Banovci	0,17	1,87	4,35	43,96	0,33	3,71	8,64	87,32
D. Vrba 2010	0,17	2,14	4,31	45,78	0,32	4,09	8,23	87,35
D. Vrba 2011	0,14	1,60	5,30	44,44	0,27	3,11	10,30	86,32
Zelčin	0,14	2,94	5,78	59,72	0,20	4,29	8,42	87,09
Zelčin V. vrt 2011	0,09	2,25	6,73	48,00	0,15	3,94	11,79	84,11
Zelčin M. vrt 2011	0,10	2,11	6,67	50,79	0,16	3,54	11,18	85,12
prosjek	0,13	2,15	5,52	48,78	0,24	3,78	9,76	86,22
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	0,09	1,51	3,70	31,12	0,24	4,15	10,16	85,45
Kontrola II	0,09	1,57	3,78	33,82	0,24	4,00	9,63	86,14
Kalcizacija_5t I	0,09	1,67	3,74	29,50	0,26	4,76	10,70	84,28
Kalcizacija_5t II	0,07	1,61	3,40	33,22	0,19	4,21	8,89	86,71
Kalcizacija_20t I	0,10	1,72	3,32	35,44	0,26	4,25	8,19	87,31
Kalcizacija_20t II	0,10	1,70	3,45	38,09	0,23	3,93	7,95	87,89
prosjek	0,09	1,63	3,57	33,53	0,24	4,22	9,25	86,30
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	0,08	1,50	3,75	34,33	0,20	3,78	9,45	86,57
PROSJEK	0,14	2,24	4,42	42,57	0,29	4,54	9,00	86,17

4.2.10. Frakcije Cu u analiziranim tlima

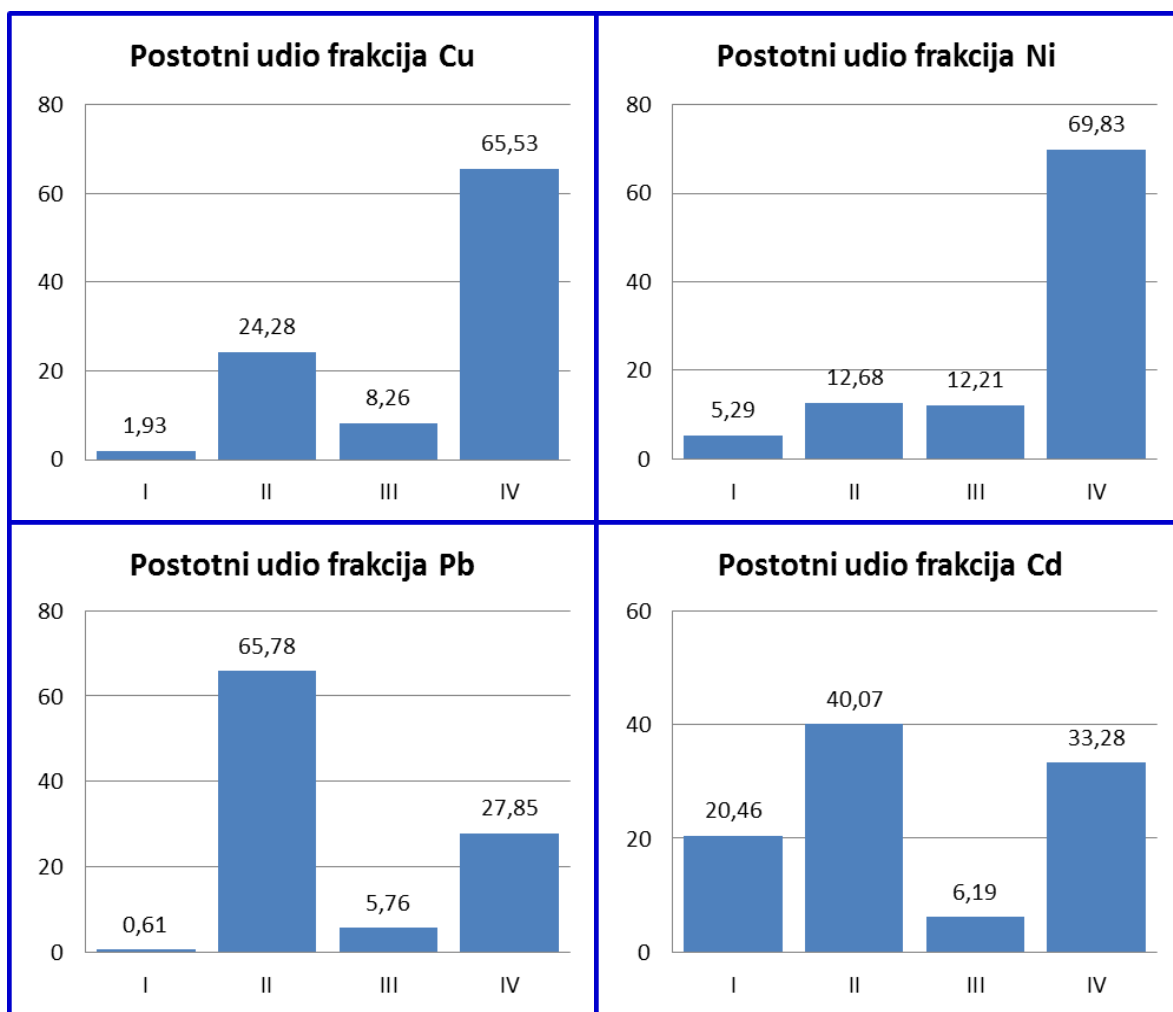
Najviše je Cu u četvrtoj rezidualnoj frakciji (65,53%), zatim u drugoj frakciji (24,28%), značajno manje u trećoj frakciji (8,26%) i najmanje u izmjenjivoj frakciji (1,93%). Prikazani odnos frakcija vrijedi prosječno za sve analizirane uzorke (Grafikon 12), ali i za grupu gradskih i oraničnih tala. Jedini su izuzetci dva uzorka tla gradskog vrta Višnjevaca kod kojih je više Cu u oksidirajućoj trećoj nego u reducirajućoj drugoj frakciji.

Tablica 11. Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Cu

Cu	Cu_I.	Cu_II.	Cu_III.	Cu_IV.	I._udio	II._udio	III._udio	IV._udio
Gradski vrtovi								
Bosutsko	1,51	24,01	4,87	35,14	2,31	36,64	7,44	53,62
Filipovica	2,05	32,65	5,51	47,65	2,33	37,16	6,27	54,24
Jug	0,53	8,07	1,48	19,02	1,81	27,73	5,10	65,36
Livana	0,71	4,87	1,18	12,80	3,64	24,91	6,05	65,41
Rosinjača	0,46	8,75	1,80	21,25	1,42	27,14	5,57	65,87
Stadionsko	0,63	7,91	1,38	19,42	2,15	26,95	4,69	66,20
Vatrogasno	0,75	7,26	2,84	32,26	1,75	16,84	6,59	74,82
Višnjevaca 2010	1,34	14,72	21,27	46,13	1,60	17,64	25,48	55,27
Višnjevaca 2011	0,00	4,91	5,62	26,97	0,00	13,09	14,98	71,94
prosjeak	0,89	12,57	5,10	28,96	1,89	25,34	9,13	63,64
Oranice vrtovi								
Banovci	0,61	5,71	1,81	23,76	1,92	17,89	5,67	74,52
D. Vrba 2010	1,05	4,69	1,34	10,52	5,95	26,63	7,64	59,78
D. Vrba 2011	0,06	2,91	1,93	14,40	0,32	15,06	10,00	74,61
Zelčin	0,82	5,35	1,55	16,31	3,40	22,25	6,47	67,88
Zelčin V. vrt 2011	0,28	4,65	2,13	14,56	1,27	21,52	9,87	67,34
Zelčin M. vrt 2011	0,30	4,82	1,43	16,39	1,29	21,03	6,21	71,46
prosjeak	0,52	4,69	1,70	15,99	2,36	20,73	7,64	69,26
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	0,41	3,94	1,08	8,77	2,89	27,73	7,59	61,79
Kontrola II	0,43	3,80	0,91	9,53	2,96	25,90	6,21	64,93
Kalcizacija_5t I	0,25	4,28	1,52	9,91	1,56	26,83	9,54	62,07
Kalcizacija_5t II	0,18	3,90	1,02	9,71	1,21	26,33	6,87	65,59
Kalcizacija_20t I	0,04	3,73	1,37	9,00	0,26	26,39	9,66	63,68
Kalcizacija_20t II	0,16	3,73	0,95	9,07	1,12	26,85	6,80	65,22
prosjeak	0,24	3,90	1,14	9,33	1,67	26,67	7,78	63,88
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	0,19	3,40	1,12	11,06	1,19	21,59	7,07	70,15
PROSJEK	0,58	7,64	2,91	19,25	1,93	24,28	8,26	65,53

4.2.11. Frakcije Ni u analiziranim tlima

Ukupno ekstrahirana količina Ni je 30,62 mg/kg. Od toga, 63,83% se nalazi u četvrtoj frakciji, 12,68% u drugoj, 12,21% u trećoj i 5,29% u prvoj frakciji (Grafikon 12). U drugoj frakciji je prosječno značajno više Ni u gradskim vrtovima (7,20 mg/kg) nego u oraničnim vrtovima. U gradskim je vrtovima utvrđena prosječno veća koncentracija Ni u svim frakcijama nego u oraničnim vrtovima.



Grafikon 12. Postotni udjeli analiziranih frakcija Cu, Ni, Pb i Cd

U svim je analiziranim uzorcima najveća koncentracija rezidualne četvrte frakcije Ni, a najmanja koncentracija izmjenjive prve frakcije. S druge strane, u svim gradskim vrtovima veća je koncentracija reducirajuće druge frakcije nego oksidirajuće treće frakcije, što je suprotno prosječno kod oraničnih vrtova, ali i svih pojedinačnih uzoraka osim uzorka oraničnog vrta Banovci.

Tablica 12. Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Ni

Ni	Ni_I.	Ni_II.	Ni_III.	Ni_IV.	I._udio	II._udio	III._udio	IV._udio
Gradski vrtovi								
Bosutsko	2,51	7,54	4,54	26,72	6,08	18,26	10,99	64,67
Filipovica	1,74	6,59	5,07	24,33	4,62	17,46	13,43	64,49
Jug	1,47	4,41	4,30	23,35	4,39	13,15	12,83	69,63
Livana	1,39	2,81	2,61	19,65	5,26	10,63	9,87	74,24
Rosinjača	1,34	4,49	4,46	24,34	3,86	12,97	12,87	70,30
Stadionsko	2,09	5,58	4,43	24,38	5,74	15,31	12,14	66,82
Vatrogasno	2,62	9,37	4,13	24,77	6,40	22,93	10,09	60,58
Višnjevac 2010	4,24	12,64	4,97	23,41	9,38	27,91	10,99	51,72
Višnjevac 2011	2,77	11,38	6,45	26,91	5,83	23,95	13,57	56,65
prosjek	2,24	7,20	4,55	24,20	5,73	18,06	11,87	64,34
Oranice vrtovi								
Banovci	2,40	8,10	3,96	19,01	7,18	24,19	11,82	56,80
D. Vrba 2010	0,87	1,21	2,30	17,88	3,91	5,42	10,33	80,34
D. Vrba 2011	1,74	3,20	4,11	22,14	5,58	10,26	13,19	70,98
Zelčin	1,17	2,63	3,80	24,81	3,61	8,11	11,73	76,55
Zelčin V. vrt 2011	1,40	2,47	4,61	20,98	4,76	8,40	15,64	71,20
Zelčin M. vrt 2011	1,50	2,14	4,14	23,23	4,84	6,91	13,36	74,90
prosjek	1,51	3,29	3,82	21,34	4,98	10,55	12,68	71,79
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	1,25	1,51	2,53	15,31	6,07	7,34	12,29	74,29
Kontrola II	1,06	1,48	2,60	16,58	4,90	6,81	11,98	76,31
Kalcizacija_5t I	1,35	2,11	2,84	15,42	6,20	9,74	13,08	70,98
Kalcizacija_5t II	1,07	1,74	2,58	15,73	5,09	8,23	12,23	74,46
Kalcizacija_20t I	0,76	1,49	2,43	15,95	3,66	7,24	11,76	77,34
Kalcizacija_20t II	0,80	1,40	2,38	16,52	3,77	6,65	11,28	78,29
prosjek	1,05	1,62	2,56	15,92	4,95	7,67	12,10	75,28
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	1,19	1,65	3,01	17,22	5,14	7,15	13,05	74,66
PROSJEK	1,67	4,36	3,74	20,84	5,29	12,68	12,21	69,83

4.2.12. Frakcije Pb u analiziranim tlima

Olova (Pb) je u analiziranim tlima utvrđeno prosječno ukupno 22,86 mg/kg. Posebnost u odnosu na ostale elemente je što najviše Pb ima u reducirajućoj drugoj frakciji

(65,78%), ne samo prosječno, već i u svakom analiziranom uzorku. Jednako pravilno, u svim je uzorcima na drugom mjestu po koncentracijama Pb rezidualna četvrta frakcija (27,85%), zatim oksidirajuća treća frakcija (5,76%), da bi najmanje Pb uvijek bilo u izmjenjivoj prvoj frakciji (0,61%) (Grafikon 12).

Tablica 13. Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Pb

Pb	Pb_I.	Pb_II.	Pb_III.	Pb_IV.	I._udio	II._udio	III._udio	IV._udio
Gradski vrtovi								
Bosutsko	0,10	18,55	1,23	5,50	0,41	73,07	4,85	21,66
Filipovica	0,09	13,78	0,90	5,51	0,43	67,95	4,46	27,16
Jug	0,14	15,06	0,89	5,30	0,66	70,41	4,15	24,79
Livana	0,12	13,84	0,60	4,90	0,64	71,08	3,11	25,17
Rosinjača	0,22	25,39	1,48	5,76	0,66	77,29	4,52	17,53
Stadionsko	0,18	19,52	1,03	5,76	0,68	73,68	3,90	21,74
Vatrogasno	0,11	21,73	1,89	6,45	0,37	71,98	6,28	21,37
Višnjevac 2010	0,11	30,27	4,24	5,95	0,27	74,62	10,44	14,66
Višnjevac 2011	0,01	23,86	3,47	7,24	0,03	68,99	10,04	20,94
prosjek	0,12	20,22	1,75	5,82	0,46	72,12	5,75	21,67
Oranice vrtovi								
Banovci	0,11	13,81	1,12	4,91	0,56	69,20	5,62	24,62
D. Vrba 2010	0,26	10,49	1,07	7,05	1,40	55,58	5,66	37,37
D. Vrba 2011	0,05	9,99	1,51	6,53	0,27	55,26	8,36	36,10
Zelčin	0,14	12,12	1,56	9,55	0,58	51,84	6,69	40,88
Zelčin V. vrt 2011	0,14	11,58	1,89	9,02	0,63	51,17	8,34	39,86
Zelčin M. vrt 2011	0,07	12,95	1,79	9,47	0,28	53,34	7,37	39,01
prosjek	0,13	11,82	1,49	7,75	0,62	56,07	7,01	36,31
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	0,18	12,43	0,86	4,63	0,97	68,68	4,75	25,59
Kontrola II	0,17	11,78	0,80	4,92	0,98	66,64	4,54	27,83
Kalcizacija_5t I	0,23	12,33	0,87	5,18	1,22	66,27	4,67	27,84
Kalcizacija_5t II	0,13	11,41	0,79	5,23	0,72	64,96	4,52	29,81
Kalcizacija_20t I	0,09	12,03	0,85	4,91	0,52	67,28	4,74	27,47
Kalcizacija_20t II	0,10	11,52	0,86	5,44	0,56	64,27	4,81	30,36
prosjek	0,15	11,91	0,84	5,05	0,83	66,35	4,67	28,15
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	0,10	10,67	0,84	5,17	0,60	63,55	5,03	30,82
PROSJEK	0,13	15,23	1,39	6,11	0,61	65,78	5,76	27,85

4.2.13. Frakcije Cd u analiziranim tlima

Najviše Cd utvrđeno je u drugoj frakciji (40,07%), značajno manje u četvrtoj (33,28%) i prvoj frakciji (20,46%), te najmanje u trećoj frakciji (6,19%) (Grafikon 12).

Tablica 14. Prosječne vrijednosti i udjeli Cd po frakcijama

Cd	Cd_I.	Cd_II.	Cd_III.	Cd_IV.	I._udio	II._udio	III._udio	IV._udio
Gradski vrtovi								
Bosutsko	0,11	0,25	0,03	0,23	17,71	40,91	4,15	37,23
Filipovica	0,08	0,18	0,03	0,23	15,42	35,02	5,25	44,31
Jug	0,07	0,15	0,03	0,17	17,30	35,42	6,26	41,02
Livana	0,07	0,16	0,01	0,11	21,09	44,83	4,03	30,06
Rosinjača	0,14	0,22	0,04	0,25	22,16	33,36	5,72	38,76
Stadionsko	0,09	0,20	0,03	0,16	18,92	42,22	5,25	33,61
Vatrogasno	0,12	0,34	0,03	0,21	17,56	47,98	4,20	30,27
Višnjevac 2010	0,23	0,43	0,04	0,19	25,87	48,20	4,77	21,16
Višnjevac 2011	0,17	0,32	0,05	0,20	22,87	43,76	6,56	26,81
prosjeak	0,12	0,25	0,03	0,19	19,88	41,30	5,13	33,69
Oranice vrtovi								
Banovci	0,07	0,20	0,02	0,22	13,28	39,49	3,93	43,30
D. Vrba 2010	0,04	0,13	0,02	0,12	13,57	42,51	4,88	39,04
D. Vrba 2011	0,07	0,15	0,04	0,14	17,72	37,60	8,98	35,71
Zelčin	0,06	0,18	0,02	0,11	16,06	47,52	5,53	30,88
Zelčin V. vrt 2011	0,06	0,16	0,03	0,14	14,68	41,29	8,12	35,91
Zelčin M. vrt 2011	0,05	0,15	0,03	0,10	16,48	44,39	10,04	29,10
prosjeak	0,06	0,16	0,03	0,14	15,30	42,13	6,91	35,65
Kalcizirano tlo								
Kontrola I	0,07	0,11	0,02	0,09	23,46	37,92	5,87	32,75
Kontrola II	0,09	0,12	0,02	0,13	25,97	32,85	4,32	36,86
Kalcizacija_5t I	0,06	0,12	0,01	0,16	16,71	35,16	3,87	44,26
Kalcizacija_5t II	0,05	0,11	0,02	0,10	17,60	41,00	6,88	34,52
Kalcizacija_20t I	0,05	0,11	0,02	0,11	17,48	37,00	7,81	37,70
Kalcizacija_20t II	0,05	0,11	0,05	0,07	17,39	39,66	17,57	25,38
prosjeak	0,06	0,11	0,02	0,11	19,77	37,27	7,72	35,24
Kontamin. tlo								
Kontaminirano	2,32	1,28	0,08	0,13	60,86	33,47	2,15	3,52
PROSJEK	0,19	0,24	0,03	0,15	20,46	40,07	6,19	33,28

U svim je analiziranim uzorcima najmanje Cd u oksidirajućoj trećoj frakciji, a slijedi izmjenjiva prva frakcija. Jedino je u kontaminiranom uzorku izuzetak prva frakcija koja je najzastupljenija sa čak 60,9% Cd. U svim su uzorcima dvije najzastupljenije frakcije reducirajuća druga frakcija i rezidualna četvrta frakcija. Uglavnom je više Cd u reducirajućoj frakciji nego u rezidualnoj, što je češće karakteristika oraničnih nego gradskih vrtnih tala.

5. Rasprava

Rezultati analiza teških metala prikazani su usporedbom gradskih vrtova i oraničnih vrtova. Osnovna agroekmijska svojstva navedenih grupa prikazuju statsistički vrlo značajne razlike koje vjerojatno značajno utječu i na frakcije teških metala. Tako su gradski vrtovi alkalne reakcije ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 7,76 i pH_{KCl} 7,10) dok su oranični vrtovi prosječne kisele reakcije ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 6,36 i pH_{KCl} 5,42). Posljedično, u oraničnim je vrtovima utvrđena hidrolitička kiselost (prosječno 3,1 cmol/kg) dok je u gradskim vrtovima karbonatnost prosječno 3,28 %. Očekivano su gradski vrtovi bogatiji raspoloživim fosforom (68,81 mg/100 g) i kalijem (43,03) nego oranični vrtovi (47,82 i 25,70). Razlika humoznosti nije utvrđena, iako je raspon sadržaja humusa vrlo širok, od 1,35 do 4,75 %, ali su obje krajnje humoznosti utvrđene u gradskim vrtovima. Utvrđen je čitav niz statistički vrlo značajnih korelacija pH reakcije tla i humoznosti s koncentracijama i/ili udjelima pojedinih frakcija analiziranih teških metala.

Utvrđene su ukupne koncentracije teških metala u očekivanom nizu opadajuće koncentracije od Fe do Cd, što je u skladu s prethodnim istraživanjima u području kontinentalne Hrvatske (*Lončarić i sur., 2012.*). Usporedba utvrđenih koncentracija s maksimalno dopuštenim koncentracijama (MDK) prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/2010) i Pravilniku o ekološkoj proizvodnji (NN 91/2001) ukazuje da su koncentracije teških metala u analiziranim tlima kontinentalne Hrvatske uglavnom niže od dopuštenih koncentracija, uz vrlo

Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/2010), maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) Zn u ilovastim tlima je 150 mg/kg. U dva uzorka tla iz urbanog gradskog vrta u Višnjevcu (2010. i 2011. godine) utvrđene su koncentracije Zn iznad MDK, te to tlo spada u kategoriju onečišćenog zemljišta. Svi ostali uzorci, bez obzira da li se radi o gradskim ili oraničnim vrtovima, imaju koncentracije ispod MDK, što znači da se mogu koristiti u poljoprivrednoj proizvodnji, iako se kod gradskih vrtova radi o tlima urbane sredine izloženim prometnim i drugim antropogenim onečišćenjima (*Lončarić i Kadar, 2013.*). Budući da Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/2010) sva tla s koncentracijama nižim od MDK svrstava u kategorije onečišćenosti, to su analizirana tla uglavnom u kategoriji zemljišta velike

onečišćenosti (koncentracija Zn u rang 50-100% MDK), a tri uzorka su u kategoriji povećane onečišćenosti (25-50% MDK). Također, sukladno Pravilniku o ekološkoj proizvodnji (NN 91/2001) koji dozvoljava koncentraciju Zn od 150 mg/kg tla, jedino tlo gradskog vrta u Višnjevcu ima previsoku koncentraciju Zn, dok se sva ostala tla s aspekta koncentracije Zn mogu koristiti u ekološkoj proizvodnji.

Prosječna koncentracija kroma (Cr) u analiziranim uzorcima prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/2010), gdje je maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) Cr u ilovastim tlima 80 mg/kg, niti jedno tlo nema koncentraciju Cr iznad MDK, te se sva tla mogu koristiti u poljoprivrednoj proizvodnji. Također, 17 analiziranih tala ima razinu Cr u rasponu 50-100% MDK i stoga pripada skupini zemljišta velike onečišćenosti, a 5 tala zemljištima povećane onečišćenosti (25-50% MDK). Sukladno Pravilniku o ekološkoj proizvodnji (NN 91/2001) u kojemu je dozvoljena koncentracija Cr samo 50 mg/kg, od 22 analizirana uzorka tla, samo 9 se može koristiti za ekološku proizvodnju.

Dozvoljena koncentracija Cu (MDK) u ilovastim tlima je 90 mg/kg, a niti u jednom uzorku nije utvrđena koncentracija Cu iznad MDK. Prema tome, sva se analizirana tla mogu koristiti za proizvodnju, s aspekta koncentracije Cu. U kategoriju čistih neopterećenih tala spada čak 11 uzoraka (do 25% MDK), 8 je analiziranih tala u skupini zemljišta povećane onečišćenosti (25-50% MDK), a samo 3 uzorka pripadaju skupini zemljišta velike onečišćenosti (50-100% MDK). Ekološka proizvodnja može se provoditi na ukupno 19 od 22 analizirana tla, jer je utvrđena koncentracija ispod dozvoljenih 50 mg/kg sukladno Pravilniku o ekološkoj proizvodnji (NN 91/2001). Sva tri tla s koncentracijama iznad 50 mg/kg Cu su iz kategorije gradskih vrtova.

Niti u jednom analiziranom uzorku nije utvrđena koncentracija Ni iznad dopuštenih vrijednosti (MDK 50 mg/kg Ni). Pri tome je 8 uzoraka povećane onečišćenosti (25-50% MDK), a preostalih 14 uzoraka velike onečišćenosti (50-100% MDK). Također, na 10 analiziranih vrtnih tala može se provoditi ekološka proizvodnja, jer je utvrđena koncentracija Ni manja od dozvoljene (30 mg/kg).

Olovo i kadmij su teški metali kojima posvećujemo posebnu pozornost zbog svoje toksičnosti, bez ikakve korisne fiziološke funkcije u organizmima. Međutim, analize

ukazuju da su koncentracije oba elementa u prihvatljivim rasponima, a posebice Pb kod kojeg je najveća utvrđena koncentracija na svega 40,6 % MDK (MDK = 100 mg/kg Pb) iako se radi o gradskim vrtovima. Također, u svim je tlima s aspekta koncentracije Pb dozvoljena i ekološka poljoprivreda jer su sve koncentracije ispod 50 mg/kg (MDK za ekološki poljoprivredu).

Tek su nešto nepovoljniji rezultati koncentracija Cd jer je u jednom gradskom vrtu utvrđena koncentracija Cd iznad dopuštenih 0,8 mg/kg, ali niti u jednom nije utvrđena koncentracija iznad 1,0 mg/kg, što je MDK za konvencionalnu poljoprivrednu proizvodnju. Naravno, izvan ove je rasprave za potrebe pokusa ciljano kadmijem kontaminirano tlo u kojem je nakon kontaminacije i dvije vegetacije pšenice utvrđena koncentracija Cd na razini 381% MDK. Također, prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta (NN 32/2010), čak 14 uzoraka pripada kategoriji zemljišta povećane onečišćenosti (25-50% MDK), a samo 7 uzoraka kategoriji zemljišta velike onečišćenosti (50-100% MDK), dok za pokuse kontaminirano tlo pripada kategoriji zagađenih zemljišta (> 200% MDK).

Utvrđene koncentracije pojedinih frakcija analiziranih teških metala ukazuju na značajan utjecaj osnovnih svojstava tla, a prije svega pH reakcije tla i humoznosti. Tako je najveći postotni udio prve frakcije Fe utvrđen je u tlima najniže pH reakcije (oranični vrtovi), što upućuje na značajan utjecaj kiselosti tla na povećanu topivost i raspoloživost Fe u tlu. Tako je izmjenjiva kiselost tala iz grupe oranica (5,42) značajno niža od pH reakcije gradskih vrtova (7,10), što rezultira i većim prosječnim udjelom Fe u oranicama nego gradskim vrtovima za prvu frakciju (0,034% prema 0,009%), ali i drugu (10,32% prema 7,96%) i treću (1,85% prema 1,25%) frakciju. Upravo je za prve tri frakcije Fe utvrđena statistički vrlo značajna negativna korelacija između izmjenjive kiselosti tla (pH_{KCl}) i apsolutne koncentracije i udjela svake od tih frakcija, što znači da će porastom pH vrijednosti opadati udio izmjenjive, reducirajuće i oksidirajuće frakcije Fe u ukupnim koncentracijama Fe u tlu. Značajna korelacija pH reakcije tla i koncentracija pojedinih frakcija utvrđena je i za Cd i Ni (sve četiri frakcije), za Mn (izmjenjiva, oksidirajuća i rezidualna frakcija), te Pb (reducirajuća i rezidualna) i Zn (reducirajuća frakcija). Vrlo je značajna i korelacija pH reakcije tla i udjela rezidualne frakcije u ukupnim koncentracijama Fe, Mn, Zn, Ni i Pb, pri čemu porast pH vrijednosti (alkalnija tla) povećava udio rezidualne frakcije Fe, tj. u kiselijim je tlima veći udio ostalih (topivijih)

frakcija Fe. Kod ostalih je navedenih elemenata (Mn, Zn, Ni i Pb) utjecaj pH reakcije suprotan jer će porastom pH reakcije biti manji udio rezidualne frakcije.

Utvrđen je i vrlo značajan utjecaj humoznosti tla na pojedine frakcije, pri tome je najkonstantniji utjecaj humoznosti na frakcije Pb i Ni. Povećanje humoznosti smanjit će i apsolutnu koncentraciju i relativni udio izmjenjive (prve) frakcije Pb u tlu, ali istovremeno povećati udio oksidirajuće (treće) frakcije, te apsolutnu koncentraciju reducirajuće (druge) frakcije Pb u tlu. Istovremeno, povećanje humoznosti povećat će koncentracije i udio izmjenjive, reducirajuće i oksidirajuće, a smanjiti udio rezidualne frakcije Ni. Frakcije Zn u korelaciji su s humoznosti tla gotovo istovjetno frakcijama Ni.

Utjecaj kiselosti tla na frakcije teških metala potvrđen je i analizom varijance svih uzoraka podijeljenih na dvije kategorije: kisela tla ($\text{pH}_{\text{KCl}} < 6,0$) i alkalna tla ($\text{pH}_{\text{KCl}} > 6,0$). Pri tome je na izmjenjivu frakciju očekivano najveći utjecaj kiselosti tla, koji nije značajan jedino za Cd, ali kisela su tla imala značajno veći udio izmjenjive frakcije Cu (3,1 prema 1,6%), Fe (0,038 prema 0,009%) i Pb (0,7 prema 0,44%), dok je udio prvih frakcija Zn (3,8 prema 10,6%), Mn (14,8 prema 21,1%), Cr (0,23 prema 0,37%) i Ni (4,5 prema 5,9%) bio veći u alkalnim tlima.

Za Fe je utvrđen isti utjecaj kiselih tala, tj. veći udio druge reducirajuće frakcije (11,6 prema 7,6%) u kiselim nego u alkalnim tlima, ali i posljedično očekivano suprotan udio rezidualne četvrte frakcije (86,6 prema 91,0%), tj. manji udio u kiselim tlima.

Značajne su razlike Cu i Cr bile između kiselih i alkalnih tala samo u prikazanim prvim frakcijama, a za Cd niti u jednoj frakciji. S druge strane, za Mn i Zn su utvrđene statistički značajne razlike u udjelima svih frakcija između kiselih i alkalnih tala. Kisela su tla, dakle, imala statistički značajno manji udio izmjenjive prve i reducirajuće druge frakcije Zn (3,8 i 10,3%) i Mn (14,8 i 36,4%) nego alkalna tla (Zn 10,6 i 25,2%, Mn 21,1 i 42,8%), ali i značajno veći udio oksidirajuće treće i rezidualne četvrte frakcije (Zn 12,8 i 73,1%, Mn 3,8 i 44,9%) nego alkalna tla (Zn 7,2 i 57,0%, Mn 2,7 i 33,4%).

Za Ni je utvrđena statistički značajno manji udio izmjenjive prve i reducirajuće druge frakcije u kiselim (4,5 i 7,5%) nego u alkalnim tlima (5,9 i 18,6%), ali zato značajno veći udio rezidualne četvrte frakcije u kiselim (75,4%) nego u alkalnim (63,2%) tlima.

Ista je razlika druge i četvrte frakcije Pb kod kiselih i alkalnih tla kao i za Ni. Dakle, kiselna tla imaju statistički vrlo značajno niži udio reducirajuće druge frakcije (56,6%) nego alkalna tla (70,2%), ali zato kiselna tla imaju veći udio izmjenjive (0,7%) i rezidualne (36,4%) frakcije nego alkalna tla (0,44 i 23,0%).

Značajan utjecaj kiselosti i humoznosti tla utvrđen je i statistički značajnom multiregresijom između frakcija i udjela Fe, Zn, Pb i Cd, te ukupnih koncentracija Fe, Zn, Pb i Cd te pH tla i humoznosti. Pomoću navedenih vrijednosti moguće je predvidjeti koncentraciju i/ili udio sve četiri frakcije:

Izmjenjiva prva frakcija:

$$\text{Fe (mg/kg)} = 0,0005 \text{ Fe}_{\text{Ukupni}} - 2,020 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 0,675 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,73)$$

$$\text{Zn (mg/kg)} = 0,5183 \text{ Zn}_{\text{Ukupni}} - 3,638 \text{ pH}_{\text{KCl}} - 9,245 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,86)$$

$$\text{Pb (mg/kg)} = 0,0062 \text{ Pb}_{\text{Ukupni}} + 0,009 \text{ pH}_{\text{KCl}} - 0,030 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,74)$$

$$\text{Cd (mg/kg)} = 0,2423 \text{ Cd}_{\text{Ukupni}} - 0,004 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 0,0004 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,95)$$

Reducirajuća druga frakcija:

$$\text{Fe (mg/kg)} = 0,1251 \text{ Fe}_{\text{Ukupni}} - 180,4 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 70,06 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,95)$$

$$\text{Zn (mg/kg)} = 0,5609 \text{ Zn}_{\text{Ukupni}} - 3,280 \text{ pH}_{\text{KCl}} - 7,103 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,90)$$

$$\text{Pb (mg/kg)} = 0,8356 \text{ Pb}_{\text{Ukupni}} - 0,061 \text{ pH}_{\text{KCl}} - 1,344 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,99)$$

$$\text{Cd (mg/kg)} = 0,42 \text{ Cd}_{\text{Ukupni}} - 0,006 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 0,014 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,98)$$

Oksidirajuća treća frakcija:

$$\text{Fe (mg/kg)} = 0,0161 \text{ Fe}_{\text{Ukupni}} - 38,9 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 76,61 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,96)$$

$$\text{Zn (mg/kg)} = 0,0024 \text{ Zn}_{\text{Ukupni}} + 0,881 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 3,772 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,65)$$

$$\text{Pb (mg/kg)} = 0,0723 \text{ Pb}_{\text{Ukupni}} - 0,196 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 0,405 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,94)$$

$$\text{Cd (mg/kg)} = 0,002 \text{ Cd}_{\text{Ukupni}} + 0,0026 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 0,004 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,91)$$

Rezidualna četvrta frakcija:

$$\text{Fe (mg/kg)} = 0,8583 \text{ Fe}_{\text{Ukupni}} + 221,3 \text{ pH}_{\text{KCl}} - 147,3 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,999)$$

$$\text{Zn (mg/kg)} = -0,0816 \text{ Zn}_{\text{Ukupni}} + 6,037 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 12,575 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,96)$$

$$\text{Pb (mg/kg)} = 0,086 \text{ Pb}_{\text{Ukupni}} + 0,249 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 0,969 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,92)$$

$$\text{Cd (mg/kg)} = 0,3355 \text{ Cd}_{\text{Ukupni}} - 0,0188 \text{ pH}_{\text{KCl}} + 0,0076 \text{ humus} \quad (r^2 = 0,94).$$

Osam analiziranih teških metala značajno se razlikuju prema udjelima četiri frakcije. Pri tome su najkonstantniji, a opet međusobno različiti, Fe, Cr i Pb.

Frakcije Fe u svim su analiziranim uzorcima, bez obzira na pH reakciju tla, humoznost i ukupnu koncentraciju Fe, raspoređene po slijedećem (4-2-3-1) redoslijedu: rezidualna (4) frakcija > reducirajuća (2) frakcija > oksidirajuća (3) frakcija > izmjenjiva (1) frakcija.

Konstantan odnos frakcija, vrlo sličan frakcijama Fe, utvrđen je za frakcije Cr, ali je redoslijed frakcija Cr najpravičniji jer je u svim uzorcima koncentracija ekstrahirane frakcije uvijek veća od koncentracije prethodne frakcije, te je raspored frakcija 4-3-2-1: rezidualna (4) frakcija > oksidirajuća (3) frakcija > reducirajuća (2) frakcija > izmjenjiva (1) frakcija.

Treći teški metal s konstantnim odnosom frakcija u svim uzorcima je Pb, a odnos frakcija Pb je 2-4-3-1, što je slično Fe (4-2-3-1), ali je posebnost u uvijek najvećem udjelu reducirajuće frakcije: reducirajuća (2) frakcija > rezidualna (4) frakcija > oksidirajuća (3) frakcija > izmjenjiva (1) frakcija.

Ostalih 5 analiziranih metala nemaju tako konstantne odnose frakcija, ali najbliže tome su Cu i Ni. Pri tome i Cu i Ni najčešće imaju odnos frakcija 4-2-3-1 kao i Fe, a jedina odstupanja odnosa frakcija su u pravcu 4-3-2-1, što je odnos frakcija Cr. Odnosi frakcija Cu su u 95% uzoraka bili: rezidualna (4) frakcija > reducirajuća (2) frakcija > oksidirajuća (3) frakcija > izmjenjiva (1) frakcija, a drukčiji je odnos (4-3-2-1) samo u uzorku gradskog vrta lokaliteta Višnjevac.

Vrlo je sličan odnos frakcija Ni koje su najčešće 4-2-3-1 kao Fe, ali su odstupanja u pravcu odnosa 4-3-2-1, kao i Cr, češća nego kod Cu. Pri tome je vrlo značaj utjecaj pH reakcije tla jer odnos 4-2-3-1 utvrđen u svim gradskim vrtovima (alkalna reakcija) i u oraničnom vrtu lokaliteta Banovci (alkalna reakcija). U svim oraničnim vrtovima kisele pH reakcije (svi osim lokaliteta Banovci) oksidirajuća 3 frakcija Ni bila je veća od reducirajuće 2. frakcije.

Odnosi frakcija preostala 3 elementa (Zn, Mn i Cd) nešto su složeniji. Ipak, odnos frakcija Zn je najlakše opisati kao mješavinu Fe i Cr, tj. ili 4-2-3-1 ili 4-3-2-1. Međutim, osim česte zamjene mjesta 2. i 3. frakcije, u tlima s visokom koncentracijom Zn (kategorija zagađenog zemljišta ili zemljišta velike onečišćenosti), kao što su dva uzorka gradskog

vrta lokaliteta Višnjevac, rezidualna frakcija nema najveći udio Zn, a niti izmjenjiva frakcija nema u svim uzorcima najniži udio, ponekad je to oksidirajuća frakcija.

Mn i Cd su fiziološki potpuno različiti elementi, ali su im odnosi frakcija najsličniji, najčešće je to odnos: reducirajuća (2) frakcija > rezidualna (4) frakcija > izmjenjiva (1) frakcija > oksidirajuća (3) frakcija. Oksidirajuća je frakcija bila najmanjeg udjela u svim uzorcima, a u manjem broju uzoraka najzastupljenija je bila rezidualna frakcija (češće Cd nego Mn) ili izmjenjiva frakcija (po jedan uzorak za Mn i Cd).

Konačno, odnose frakcija pojedinih elemenata u ovom istraživanju možemo pojednostavljeno prikazati:

Cr	4	-	3	-	2	-	1
Fe	4	-	2	-	3	-	1
Pb	2	-	4	-	3	-	1
Cu	4	-	2(3)	-	3(2)	-	1
Ni	4	-	2(3)	-	3(2)	-	1
Zn	4(2)	-	2-3	-	3-2	-	1(3)
Mn	2(4,1)	-	4(2,1)	-	1	-	3
Cd	2(4,1)	-	4(2,1)	-	1	-	3.

Analizom uzoraka različito kalciziranog kiselog oraničnog tla utvrđeno je da kalcizacija ima utjecaj na koncentraciju pojedinih frakcija.

U prvoj frakciji je koncentracija svih elemenata (osim Cr) znatno niža nakon kalcizacije s 20 t/ha, dok kod kalcizacije s 5 t/ha nema značajnih promjena. Prva frakcija je biljkama raspoloživa koncentracija, tj. vodotopiva i izmjenjiva frakciju u kiselim tlima, te je stoga značajno što su koncentracije ispitivanih teških metala u ovoj frakciji niže nakon kalcizacije, što dokazuje da kalcizacija značajno utječe na smanjenje bioraspoloživosti teških metala.

6. Zaključak

U analiziranim tlima utvrđen je najveći ukupni sadržaj Fe, zatim Mn, a slijede Zn, Cr, Cu, Ni, Pb i s najnižom ukupnom koncentracijom Cd.

U izmjenjivoj prvoj frakciji koja predstavlja biljci raspoložive oblike jer uključuje metale iz otopine tla i izmjenjive oblike, odnosi ekstrahiranih količina teških metala značajno se razlikuju od odnosa ukupno ekstrahiranih količina. Tako je na prvom mjestu Mn, zatim Zn, Fe je na trećem mjestu, a slijede Ni, Cu, Cr, Pb i Cd.

U oksidirajućoj trećoj frakciji i rezidualnoj četvrtoj frakciji ekstrahirane količine metala u jednakom su slijedu kao i ukupne koncentracije, dok su u reducirajućoj drugoj frakciji izuzetak Pb i Cr, koji su zamjenili mjesta.

Udio ispitivanih metala mijenja se po frakcijama, tako je u izmjenjivoj prvoj frakciji najveći udio Cd, a najmanji Fe, u reducirajućoj drugoj najveći je udio Pb, a najmanji Cr, u oksidirajućoj trećoj frakciji je najmanji udio Fe, a najveći Zn, dok je u rezidualnoj četvrtoj najveći udio Fe, a najmanji Cd.

S obzirom na pH reakciju, utvrđeno je da su u kiselim tlima veći udjeli izmjenjivih prvih frakcija Cu, Fe i Pb, a manji udjeli Zn, Mn, Cr i Ni nego u alkalnim tlima. Povećanje humoznosti smanjuje udio izmjenjive frakcije Pb, a povećava udio reducirajuće i oksidirajuće frakcije. Humoznost značajno utječe i na odnose frakcija Ni i Zn.

Regresijskim jednadžbama moguće je predvidjeti udio svake pojedine frakcije analiziranih metala, a na temelju ukupne koncentracije, te kiselosti i humoznosti tla.

Odnosi frakcija teških metala dijele se na tri osnovna redoslijeda koji su najkarakterističniji za Cr (4-3-2-1), Fe (4-2-3-1) i Pb (2-4-3-1). Cu, Ni i Zn sličniji su po odnosu frakcija Fe i Cr, a Mn i Cd sličniji su frakcijama Pb.

Utjecaj kalcizacije na koncentracije analiziranih teških metala je značajan, jer smanjuje prosječne koncentracije izmjenjive prve frakcije Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd.

7. Literatura

1. Abdel-Sabour, M.F., Mortwerdt, J.J., Kelsoe, J.J. (1988.): Cadmium-zinc interactions in plants and extractable cadmium and zinc fractions in soil. *Soil science*, 145: 424-431.
2. Čoga, L. (2000.): Raspodjela kadmija i cinka u sustavu tlo-voda-biljka nakon hidromelioracija. Doktorski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb.
3. Egner, H., Riehm, H., Domingo, W.R. (1960.): Untersuchung über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden II. Chemische Extraktionsmethoden zu Phosphor- und Kaliumbestimmung. *K. Lantbr. Hogsk. Annlr. W.R.* 26: 199 – 215.
4. Padmavathiamma, P.K., Li, L.Y. (2007.): Phytoremediation Technology: Hyper-accumulation Metals in Plants. *Water Air Soil Pollut* 184; 105-126.
5. Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske (2010.): Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2010. Zagreb.
6. Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002.): Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(6-7): 451-467.
7. Menzies, N.W., M.J. Donn and P.M. Kopittke, 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environ Pollut.*, 145: 121-130
8. Basta , N.T., Ryan, J.A. and Chaney R.L. (2005.) Trace elements chemistry in residual-treated soils: key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality* 34:49-63
9. Guo, G.L., Zhou, Q.X., Koval, P.V., Belogolova, G.A. (2006.) Speciation distribution of Cd, Pb, Cu, and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. *Australian Journal of Soil Research* 136-159
10. Horváth, M., Halász, G., Kucanová, E., Kuciková, B., Fekete, I., Remeteiová, D., Heltai, G., Flórián, K. (2013.): Sequential extraction studies on aquatic sediment and bio lm samples for the assessment of heavy metal mobility. *Microchemical Journal*, 107: 121-125.

11. Hickey, M.G., Kittrick, J.A. (1984.): Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal of environmental quality*, 13(3): 372-376.
12. International Organization for Standardization (1994.): Soil quality – Determination of pH. ISO 10390:1994.
13. International Organization for Standardization (1995.a): Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method. ISO 10693:1995.
14. International Organization for Standardization (1995.b): Soil quality – Extraxtion of trace elements soluble in aqua regia. ISO 11466:1995.
15. International Organization for Standardization (1998.): Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. 14235:1998.
16. Ivezić, V., Singh, B. R., Almas, A. R., Lončarić, Z. (2011.): Water extractable concentrations of Fe, Mn, Ni, Co, Mo, Pb and Cd under different land uses of Danube basin in Croatia. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B – Plant Soil Science*, 61(8): 747-759.
17. Kádár, I., Rékási, M., Filep, T., Lončarić, Z., Ragályi, P., Kovačević, V. (2010.): The fate of molybdenum contamination in the food chain. *Zbornik radova. 45th Croatian and 5th International Symposium of Agriculture. Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Opatija*, 761-765.
18. Kim, N.D., Ferguson, J.E. (1991.): Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in detrmining the speciation of cadmium in soils. *Total Environment*, 105: 191-209.
19. Lake, D.L., Kirk, P.W.W., Lester, J.N. (1984.): The fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sewage sludge amended soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, 13(2): 175-183.
20. Lončarić, Z., Kadar, I. (2013.): Elementi u tragovima i teški metali u antroposferi. *Interna skripta. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek*.
21. Lončarić, Z., Kádár, I., Jurković, Z., Kovačević, V., Popović, B., Karalić, K. (2012.): Teški metali od polja do stola. *Zbornik radova. 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Opatija*, 14-23.

22. Lončarić, Z., Ivezić, V., Kovačević, V., Kadar, I., Popović, B., Karalić, K., Rastija, D. (2012.): Heavy metals in agricultural soils of eastern Croatia. Proceeding Safe Food. XVI. International Eco-conference 2012. Ecological Movement of Novi Sad. Novi Sad, 155-164.
23. Lončarić, Z., Popović, B., Karalić, K., Rékási, M., Kovačević, V. (2010): Regression model for prediction availability of essential heavy metals in soils. In: Gilkes, R.J., Prakongkep, N. (ed.) Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. ISBN 978-0-646-53783-2. IUSS (International Union of Soil Sciences). Brisbane, Australia. Published on DVD: <http://www.iuss.org>: 92-95.
24. Lončarić, Z., Karalić, K., Popović, B., Rastija, D., Vukobratović, M. (2008.): Total and plant available micronutrients in acidic and calcareous soils in Croatia. Cereal Research Communications, 36: 331-334.
25. McBride, M., Sauve, S., and Hendershot, W. (1997.): Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. European Journal of Soil Science 48, 337-346.
26. Merian, E. (1991.): Metals and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance. VCH, Weinheim.
27. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja RH (2010.): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. Narodne novine 32, 2010.
28. Ministarstvo poljoprivrede i šumarstva RH (2001.): Pravilnik o ekološkoj proizvodnji u uzgoju bilja i u proizvodnji biljnih proizvoda. Narodne novine 91, 2001.
29. Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G. (2008.): Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. Environmental Pollution, 152: 330-341.
30. Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, Ph. (2001.): The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure BCR-701. EUR 19775 EN. European Commission. Community Research. Belgium.
31. Romić, M., Romić, D. (2003.): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. Environmental Geology, 43: 795-805.

32. Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M. (1999.): Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 382, 317-327.
33. Sposito, G., Lund, L.J., Chang, A.C. (1982.): Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: 1. Fractionation of nickel, copper, zinc, cadmium and lead in soil phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46: 260-264.
34. Stumm, W., Morgan, J. (1981.): *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York-London-Sydney-Toronto.
35. Trierweiler, F.J., Lindsay, W.L. (1969.): EDTA-ammonium carbonate test for Zn. *Soil Sci Soc Amer Proc* 33, 49-54.
36. Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B. (1993.): Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51: 135-151.
37. Vukadinović, V., Bertić, B. (1989-): *Praktikum iz agrokemije i ishrane bilja*. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
38. Vukadinović, V., Lončarić, Z. (1998.): *Ishrana bilja*. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek.
39. Žemberyová, M., Barteková, J., Hagarová, I. (2006.): The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*, 70: 973-978.

8. Sažetak

U ovom radu analizirano je ukupno 22 uzorka tla s područja Osječko-baranjske i Brodsko-posavske županije. Analizirana su osnovna agrokemijska svojstva tala, te 4 različite frakcije teških metala (izmjenjiva, reducirajuća, oksidirajuća i rezidualna frakcija). Zbrajanjem svih frakcija utvrđena je ukupna koncentracija analiziranih teških metala (Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb i Cd) u uzorcima tla. Uzorci su podijeljeni u 2 osnovne grupe: urbani vrtovi (9 uzoraka), te oranice korištene kao vrtovi (6 uzoraka). Osim toga, analizirano je oranično tlo s različitim tretmanima kalcizacije (6 uzoraka), te jedno tlo kontaminirano kadmijem (kontaminacija provedena samo za potrebe pokusa).

Cilj je istraživanja bio utvrditi koncentraciju ukupnih i različitih frakcija teških metala u tlu, usporediti frakcije i analizirane teške metale u tlima različitih istraživanih grupa, te utvrditi utjecaj pH reakcije i humoznosti frakcije teških metala. Korištena je modificirana trostupanjska BCR metoda koja se u EU uvodi kao standardna metoda za istraživanje frakcija teških metala u sedimentima i kontaminiranim tlima.

U analiziranim tlima utvrđen je najveći ukupni sadržaj Fe, zatim Mn, a slijede Zn, Cr, Cu, Ni, Pb i Cd. U prvoj frakciji biljci raspoloživih oblika, odnosi ekstrahiranih količina metala značajno se razlikuju od odnosa ukupnih količina. Na prvom je mjestu Mn, zatim Zn i Fe, a slijede Ni, Cu, Cr, Pb i Cd. Oksidirajuća i rezidualna frakcija u jednakom su slijedu kao i ukupne koncentracije, dok su u reducirajućoj frakciji izuzetak Pb i Cr.

Udio ispitivanih metala mijenja se po frakcijama. U izmjenjivoj frakciji najveći je udio Cd, a najmanji Fe, u reducirajućoj najveći je udio Pb, a najmanji Cr, u oksidirajućoj je najmanji udio Fe, a najveći Zn, dok je u rezidualnoj najveći udio Fe, a najmanji Cd.

S obzirom na pH reakciju, utvrđeno je da su u kiselim tlima veći udjeli izmjenjivih prvih frakcija Cu, Fe i Pb, a manji udjeli Zn, Mn, Cr i Ni nego u alkalnim tlima. Povećanje humoznosti smanjuje udio izmjenjive, a povećava udio reducirajuće i oksidirajuće frakcije Pb. Humoznost značajno utječe i na odnose frakcija Ni i Zn.

Regresijskim jednadžbama moguće je predvidjeti udio svake pojedine frakcije analiziranih metala na temelju ukupne koncentracije, te kiselosti i humoznosti tla.

Odnosi frakcija teških metala mogu biti u tri osnovna redoslijeda, najkarakterističnijih za Cr (4-3-2-1), Fe (4-2-3-1) i Pb (2-4-3-1). Cu, Ni i Zn sličniji su po odnosu frakcija Fe i Cr, a Mn i Cd sličniji su frakcijama Pb. Utjecaj kalcizacije na koncentracije analiziranih teških metala je značajan, jer smanjuje prosječne koncentracije izmjenjive prve frakcije Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd.

9. Summary

The 22 soil samples from Osijek-baranja and Brod-posavina counties were analysed. Basic agrochemical soil properties and 4 fractions of heavy metals were analysed. The total heavy metal content (Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb i Cd) was determined by summarizing all 4 extracted fractions. There were 2 basic groups of soils: urban garden, (9 samples) and arable land used as gardens (6 samples). Also, limed arable land (6 samples) and by Cd contaminated soil were analysed.

The aim of research was to determine total heavy metals concentrations, as well as different metals' fractions in soils. Also, the impact of soil pH and soil organic matter on fractions was analysed. Soil samples were analysed using BCR three-step extraction of heavy metals.

Analyses showed that highest total content was for Fe, followed by Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Pb, and Cd. The ratio of extracted metals in first fraction was different than the ratio of total concentrations. So, in the available fraction (first fraction) the highest was concentration of Mn, than Zn and Fe, followed by Ni, Cu, Cr, Pb and Cd. In oxidized and residual fractions extracted metals amounths were in the same order as total concentrations, and in redused fraction the exceptions were Pb and Cr.

The share of analysed metals changes by fractions. In the removable fraction the largest was share of Cd, the lowest of Fe, in the reducing the largest was share of Pb, the lowest of Cr, in oxidising the lowest was share of Fe and highest of Zn, while Fe was the largest share of residual fraction, and Cd the lowest.

Given the soil pH reaction, it was found that in acidic soils was higher proportions of exchangeable first fraction of Cu, Fe and Pb, and a smaller share of Zn, Mn, Cr and Ni than in alkaline soils. Increasing humus content decreases exchangeable share, and the share of the reducing and oxidizing fraction of Pb. Humosity significantly affects share of fractions of Ni and Zn. The proportion of each analyzed fraction can be predicted by regression equations based on the total metal concentration, soil acidity and humus content. The share of fraction of heavy metals may be in three main sequence, the most characteristic of Cr (4-3-2-1), Fe (4-2-3-1) and Pb (2-4-3-1). Cu, Ni and Zn are more similar in their share of fractions to Fe and Cr, since Mn and Cd are more similar to Pb. Effect of liming on the concentration of the analyzed heavy metals is significant, because it reduces the average concentration of exchangeable first fraction Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd.

10. Popis tablica

Tablica 1.	Osnovna agrokemijska svojstva analiziranih tala	20
Tablica 2.	Ukupne koncentracije teških metala (mg/kg)	25
Tablica 3.	Prosječne koncentracije izmjenjive (prve) frakcije u mg/kg	27
Tablica 4.	Prosječne koncentracije reducirajuće (druge) frakcije u mg/kg	31
Tablica 5.	Prosječne koncentracije oksidirajuće (treće) frakcije u mg/kg	32
Tablica 6.	Prosječne koncentracije rezidualne (četvrte) frakcije u mg/kg	34
Tablica 7.	Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Fe	36
Tablica 8.	Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Mn	38
Tablica 9.	Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Zn	39
Tablica 10.	Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Cr	41
Tablica 11.	Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Cu	42
Tablica 12.	Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Ni	44
Tablica 13.	Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Pb	45
Tablica 14.	Prosječne koncentracije (mg/kg) i udjeli (%) frakcija Cd	46

11. Popis grafikona

Grafikon 1.	pH _{H2O}	19
Grafikon 2.	pH _{KCl}	19
Grafikon 3.	Sadržaj humusa u uzorcima	21
Grafikon 4.	Broj uzoraka prema sadržaju AL-P ₂ O ₅	22
Grafikon 5.	Broj uzoraka prema sadržaju AL-K ₂ O	22
Grafikon 6.	Broj uzoraka prema postotku karbonata	23
Grafikon 7.	Postotni udio izmjenjive (prve) frakcije	28
Grafikon 8.	Postotni udio reducirajuće (druge) frakcije	30
Grafikon 9.	Postotni udio oksirajuće (treće) frakcije	33
Grafikon 10.	Postotni udio rezidualne (četvrte) frakcije	35
Grafikon 11.	Postotni udjeli analiziranih frakcija Fe, Mn, Zn i Cr	37
Grafikon 12.	Postotni udjeli analiziranih frakcija Cu, Ni, Pb i Cd	43

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera
Poljoprivredni fakultet u Osijeku
Sveučilišni diplomski studij, smjer Bilinogojstvo**

Diplomski rad

Trostupanjska ekstrakcija teških metala u poljoprivrednim tlima Lidija Čančar

Sažetak

Osnovna agrokemijska svojstva, te 4 različite frakcije (modificiranom trostupanjskom BCR metodom) i ukupna koncentracija teških metala (Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb i Cd) analiziarni su u 22 uzorka 4 različite grupe tala: urbani vrtovi, oranice, kalcizirano oranično tlo, te tlo kontaminirano kadmijem.

Cilj je bio utvrditi koncentraciju ukupnih teških metala i različitih frakcija, te usporediti frakcije u različitim tlima.

U analiziranim tlima utvrđen je najveći ukupni sadržaj Fe, zatim Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Pb i Cd. U prvoj frakciji odnosi se značajno razlikuju od odnosa ukupnih količina. Oksidirajuće i rezidualne frakcije u jednakom su slijedu kao i ukupne koncentracije, dok su u reducirajućoj frakciji izuzetak Pb i Cr. Udio ispitivanih metala mijenja se po frakcijama. U izmjenjivoj je najveći udio Cd, a najmanji Fe, dok je u rezidualnoj obrnuto.

S obzirom na pH reakciju, utvrđeno je da su u kiselim tlima veći udjeli izmjenjivih prvih frakcija Cu, Fe i Pb, a manji udjeli Zn, Mn, Cr i Ni nego u alkalnim tlima. Povećanje humoznosti smanjuje udio izmjenjive, a povećava udio reducirajuće i oksidirajuće frakcije Pb. Humoznost značajno utječe i na odnose frakcija Ni i Zn. Regresijskim jednadžbama moguće je predvidjeti frakcije na temelju ukupne koncentracije, kiselosti i humoznosti tla.

Odnosi frakcija teških metala mogu biti u tri osnovna redoslijeda, najkarakterističnijih za Cr (4-3-2-1), Fe (4-2-3-1) i Pb (2-4-3-1). Cu, Ni i Zn sličniji su po odnosu frakcija Fe i Cr, a Mn i Cd sličniji su frakcijama Pb. Utjecaj kalcizacije na koncentracije analiziranih teških metala je značajan, jer smanjuje prosječne koncentracije izmjenjive prve frakcije Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd.

Rad je izrađen pri: Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Mentor: prof. dr. Zdenko Lončarić

Broj stranica: 63

Broj grafikona i slika: 12

Broj tablica: 14

Broj literaturnih navoda: 39

Broj priloga: 0

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: teški metali, frakcionacija, mikroelementi, toksični metali, raspoloživost

Datum obrane: 25. 07. 2013.

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. dr. sc. Vladimir Ivezić, predsjednik
2. prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, mentor
3. doc. dr. sc. Krunoslav Karalić, član

Rad je pohranjen u: Knjižnica Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku, Sveučilištu u Osijeku, Kralja Petra Svačića 1d

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Graduate thesis

Faculty of Agriculture in Osijek

University Graduate Studies, Plant production, course Plant nutrition and soil science

Three-step extraction of heavy metals in agricultural soils

Lidija Čančar

Abstract:

The 22 soil samples from Osijek-baranja and Vukovar-srijem counties were analysed. Basic agrochemical soil properties and 4 fractions of heavy metals were analysed. The total heavy metal content (Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb i Cd) was determined by summarizing all 4 extracted fractions. There were 2 basic groups of soils: urban garden, (9 samples) and arable land used as gardens (6 samples). Also, limed arable land and contaminated soil were analysed. The aim of research was to determine total heavy metals concentrations, as well as different metals' fractions, and the impact of pH and organic matter. Soil samples were analysed using BCR three-step extraction of heavy metals.

The highest total content of Fe was determined, followed by Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Pb and Cd. The sequence of the first fraction differs significantly from the total contents. Oxidizing and residual fractions were in the same sequence as total concentration, while in the reducing fraction exceptions were Pb and Cr. Share of metals changes by fractions. Cd was the largest share in removable fraction, Fe the lowest, while residual fraction was vice versa. Given the pH reaction, it was found that in acidic soils there were higher proportions of exchangeable first fraction of Cu, Fe and Pb, and a smaller of Zn, Mn, Cr and Ni than in alkaline soils. Increasing humus content decreases exchangeable share, and increases the share of the reducing and oxidizing Pb fractions. Humosity significantly affects fraction of Ni and Zn. The fraction can be predicted by regression equations based on total concentration, acidity and humus content of the soil. Relationships fraction of heavy metals may be in three main sequences, the most characteristic of Cr (4-3-2-1), Fe (4-2-3-1) and Pb (2-4-3-1). Cu, Ni and Zn are more similar to Fe and Cr, Mn and Cd to Pb. Effect of liming on the concentration of the analyzed heavy metals is significant, because it reduces the average concentration of exchangeable first fraction Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd.

Thesis performed at: Faculty of Agriculture in Osijek

Mentor: prof. dr. sc. Zdenko Lončarić

Number of pages: 63

Number of figures: 12

Number of tables: 14

Number of references: 39

Number of appendices: 0

Original in: Croatian

Key words: heavy metals, fractionation, microelements, detrimental metals, availability

Thesis defended on date: 25. 07. 2013.

Reviewers:

1. dr. sc. Vladimir Ivezić, chairman
2. prof. dr. sc. Zdenko Lončarić, mentor
3. doc. dr. sc. Krunoslav Karalić, member

Thesis deposited at: Library, Faculty of Agriculture in Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Kralja Petra Svačića 1d